BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE FRANCE

ANNÉE 1932

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME LI

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6[e])

MASSON ET C[ie], DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain (6[e])

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Acide	**ac.**
Aiguilles	**aig.**
Alcool	**alc.**
Aldéhyde	**ald.**
Anhydride	**anh.**
Asymétrique	**asym.**
Au-dessus de, au-dessous de	$> <$
Bain-marie	**B.-M.**
Centimètres cubes	cm^3.
Combinaison, combinaison moléculaire	**comb., comb. mol.**
Concentré	**conc.**
Condensation	**condens.**
Correspondant	**corresp.**
Cristaux, cristallisation	**crist., cristall.**
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D_4^{20} =$
Dérivé	**dér.**
Distillation	**dist.**
Décomposition	**déc**
Eau de cristallisation	**2 Aq.**
Ébullition	**ébull.**
Fusible à 200° avec décomposition	**F. 200° (déc.)**
Gramme	*g*.
Indice de réfraction, à 18°	n_D^{18}
Insoluble dans l'eau, etc.	**insol.** H^2O, **etc.**
Mètre, millimètre	**m., mm.**
Molécule, moléculaire	**mol.**
Parties	**p.**
Point d'ébullition sous 100^{mm}	Eb_{100} :
Point de fusion corrigé	**F. (corr.)**
Pour cent, pour mille	**0/0, 0/00.**
Pouvoir rotatoire	**p. rot.**
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]_D^{18} =$
Précipité, précipitation	**ppté, pptation.**
Préparer, préparation	**prép.**
Proportionnel	**proport.**
Propriété	**propr.**
Réfraction moléculaire	**R. M. =**
Rendement	R^t
Soluble	**sol.**
Solution aqueuse, alcoolique	**sol. aq., sol. alcool.**
Symétrique	**sym.**
Température	**T.**
Transformation	**Transf.**

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

HISTOIRE DU DÉVELOPPEMENT DE LA CHIMIE DES CORPS GRAS

Conférences faites à la Faculté des Sciences de Bordeaux les 13, 14 Mars 1931 et au Collège de France, les 22 et 25 Juin 1931.

Par M. Émile ANDRÉ,

Directeur de laboratoire à l'Ecole pratique des Hautes Etudes
Pharmacien-chef de l'Hospice de la Salpêtrière.

PREMIÈRE PARTIE. — DES ORIGINES à 1870.

La connaissance des corps gras d'origine animale remonte certainement aux temps les plus lointains de la préhistoire. Nul ne saurait dire à quel moment les premiers hommes, qui vécurent certainement des produits de la pêche et de la chasse, parvinrent à isoler la graisse du corps des animaux, à la fondre et à la conserver pour l'utiliser à loisir tant comme aliment que comme produit d'éclairage et de chauffage. A notre époque, la façon dont les Esquimaux se procurent, sur les rivages glacés des régions arctiques, l'huile de phoque et d'autres animaux marins, peut nous donner une idée de ce que devait être la connaissance des corps gras chez les habitants des cavernes.

L'obtention des huiles végétales par les procédés primitifs encore appliqués de nos jours par les nègres du centre africain pour extraire l'huile de palme représente déjà un degré de civilisation plus avancé, mais nous ne pouvons pas davantage dire à quel moment le premier kilo d'huile végétale fut obtenu par nos lointains ancêtres.

La culture des oléagineux paraît en tous cas fort ancienne;

d'après un auteur allemand C. Hartwich (1) les habitants des cités lacustres de Suisse cultivaient déjà le pavot à huile ; l'arbre de Minerve, l'olivier, est connu depuis si longtemps que les botanistes ne savent en quel pays du vieux monde il faut en placer l'origine. L'Ecriture sainte ne nous apprend elle pas, qu'après le déluge, lorsque les eaux commencèrent à se retirer, le premier arbre sur lequel la colombe put se poser était un olivier et qu'elle en apporta un petit rameau dans son bec en revenant à l'arche de Noé.

Les Egyptiens ont certainement connu, en tant que graines oléagineuses, le sésame, le lin et le ricin qu'ils savaient triturer et presser ; l'huile de ricin entrait dans la composition des mixtures qui servaient à embaumer les momies.

On ne peut guère parler de chimie des corps gras pendant les nombreux siècles qui précédèrent l'époque moderne ; les anciens ne semblent pas avoir connu le savon et nous ignorons comment s'y prenait la belle Nausicaa, fille du roi Alcinoüs, pour blanchir sans les savonner, le linge et les vêtements que ses servantes avaient mis à sécher au soleil sur les cailloux blancs de la grève, lorsqu'elle accueillit Ulysse naufragé sur les rives de l'île des Phéaciens.

C'est aux Gaulois que Pline attribue la découverte du savon. Ils l'obtenaient en faisant bouillir avec une lessive de cendres, additionnée ou non de chaux, la graisse fondue de mouton, de bœuf ou de chèvre. Pendant des centaines de lustres, ce procédé de fabrication se transmit de génération en génération sous forme de recette empirique. Au milieu du 17e siècle cependant, Tacheuius, un chimiste allemand qui vivait à Venise, ville qui conserva longtemps le quasi monopole de la fabrication du savon, fit au sujet de sa nature chimique, des remarques qui font vraiment honneur à sa perspicacité. Ce savant fut le premier qui donna une définition rationnelle de ce qu'il faut entendre par un sel. Tout ce qui est sel, dit-il dans son ouvrage intitulé « Hippocrates Chimicus », (2) se décompose en deux substances, savoir, un alcali (base), et un acide. Il connaissait fort bien l'action caustique du liquide obtenu en ajoutant de la chaux au sel lixiviel des cendres et raconte qu'un ouvrier employé dans une fabrique de savon tomba d'ivresse dans une chaudière où se concentrait l'alcali et qu'en le retirant on ne trouva plus que les os, son vêtement de laine et ses chairs avaient été entièrement consumés. Au sujet du savon, Tachenius déclare que « dans la saponification, c'est un acide qui se combine avec l'alcali, car l'huile ou la graisse contient un acide masqué » (acidum enim occultum continet (3). »

Scheele et le principe doux des huiles. — L'emploi de la litharge ou du minium (chaux de plomb) pour préparer avec les huiles des matières emplastiques utilisées dans l'art de guérir semble remonter presqu'aussi loin que l'invention du savon lui-même. D'après Terleski (4), l'inventeur de l'emplâtre simple serait un médecin de

(1) *Apothecker Zeitung*, 1899, p. 278.
(2) Venise, 1666.
(3) HOEFER. *Histoire de la chimie*, 2e édition, 1866. Vol. 2, p. 220.
(4) Voir *Matieres grasses*, 1921, t. 21, p. 8489.

Rome qui vivait vers le milieu du premier siècle. Ce médicament était connu de Pline qui en a décrit la fabrication et les emplois. Cependant ce n'est que bien longtemps après, plus de 17 siècles, que Scheele devait découvrir en 1779 dans l'eau constituant le résidu de la préparation de l'emplâtre simple avec l'huile d'olive et la litharge, un principe sucré qu'il considéra comme une matière gommeuse particulière et pour ainsi dire accidentelle. Cependant quelques années plus tard (1781) il réussit à retirer ce même principe doux de l'huile de lin, de l'huile de navette, de l'huile d'amande et même de diverses graisses animales telles que le beurre et la graisse de porc et il le considéra comme partie constituante de tous les corps gras Il reconnut qu'il diffère du sucre parce qu'il ne cristallise pas, parce qu'il supporte une chaleur plus forte et passe en partie non altéré à la distillation, et parce qu'il n'est pas fermentescible. Toutefois sous l'action de l'acide nitrique il se transforme en le même composé acide que le sucre, l'acide saccharin aujourd'hui acide oxalique (5).

Malgré ces observations expérimentales si précises Scheele qui avait l'esprit embué par la théorie du phlogistique, ne tira de sa découverte aucune conclusion susceptible d'éclairer la constitution des graisses et l'opinion des chimistes de son époque, sur ce sujet, n'en fut aucunement modifiée.

L'opinion des chimistes sur la constitution des corps gras, à la fin du XVIII*e siècle.* — Mais quelle était cette opinion ? Pour en donner une idée, j'exposerai en premier lieu sous une forme résumée, ce qu'écrivait en 1787, un agronome naturaliste qui fut un esprit des plus cultivés de son époque, l'abbé Rozier. Il nous a laissé un cours complet d'agriculture dont la lecture reste aujourd'hui encore pleine d'intérêt et d'enseignements.

L'article huile figure dans le 5e volume de cet important traité (6), il est fort étendu sur tout ce qui concerne la production agricole et industrielle de l'huile d'olive et des huiles de graines. Il débute par un exposé succint des notions chimiques que l'on possédait alors sur les principes constituants des huiles. J'en cite les premières lignes :

« De quoi est composé l'huile ? On répond de phlogistique « ou principe feu, d'acide, d'eau et de terre puisqu'on retire de « l'huile ces principes secondaires par l'analyse. Mais ne les retire « t-on pas également de presque tous les végétaux ? Convenons de « bonne foi que nous connaissons peu la manière d'être et les com- « binaisons des principes, puisque cette définition peut s'appliquer « à une infinité de substances sans cesser d'être exacte ».

La théorie du phlogistique et la chimie des corps gras. — La théorie du phlogistique, théorie fumeuse dans laquelle s'égarèrent nombre de fort bons esprits, considérait le feu comme un principe

(5) Mémoire de l'Académie royale des sciences de STOCKHOLM traduits du suédois et de l'allemand par Mme GUYTON DE MORVEAU, d'après *Crells. Ann.*, 1784, part II.

(6) Abbé ROZIER. *Cours complet d'Agriculture*, t. 5, p. 533 à 593, Paris 1787.

matériel fondamental susceptible d'exister à l'état combiné et à l'état libre. Tous les corps combustibles, disait-on, contiennent un principe de combustibilité ; ils contiennent le feu à l'état latent, à l'état combiné. Le feu combiné, c'est le phlogistique (du grec φλόξ, flamme). La combustion dégage le feu en le faisant apparaître à l'état libre. Tous les corps se composent en dernière analyse d'un principe inflammable, le phlogistique et d'un ou plusieurs autres éléments variables avec les espèces. C'est ainsi que pendant sa combustion le bois se résout en feu et en cendres. Le bois est constitué par du phlogistique associé à un sel fixe soluble ou sel lixiviel et à une chaux insoluble.

L'abbé Rozier nous dit que l'analyse permet de retirer de l'huile, en outre du phlogistique, de l'eau, de l'acide et de la terre. Comment un résultat d'analyse aussi bizarre pouvait-il être obtenu ? Il ne faut pas oublier que le mot analyse n'est pas ici pris dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui et que pour le traduire dans le langage chimique de notre époque, c'est le mot pyrolyse qu'il faudrait employer. Je reviendrai par la suite sur la distillation pyrogénée des corps gras telle que les alchimistes la pratiquaient.

En tout cas la lecture de ce qu'écrivait en 1787, l'abbé Rozier sur les huiles fixes montre qu'à cette époque l'insuffisance, pour ne pas dire le néant, de la théorie du phlogistique apparaissait déjà d'une manière évidente aux esprits indépendants. J'ai choisi à dessein cet auteur qui, n'étant point chimiste, avait pu rester en dehors des querelles d'école qui ont souvent contribué à obscurcir les idées des savants, même parmi les plus éclairés.

Les recettes empiriques pour la purification des huiles. — C'est un fait universellement établi qu'en matière scientifique, la pratique précède souvent la théorie. En se plaçant uniquement au point de vue pratique, l'article huile du cours d'agriculture de l'abbé Rozier est fort riche en enseignements. Je ne puis citer ici toutes les observations judicieuses qu'on y rencontre; j'indiquerai cependant quelles étaient les connaissances que l'on possédait dès cette époque, sur la conservation des huiles végétales, sur les altérations qu'elles peuvent subir avec le temps et sur les moyens d'y porter remède. On sera surpris du nombre de recettes utiles que l'observation empirique avait déjà permis d'accumuler, et l'on verra que sur de nombreux points nous ne faisons pas mieux aujourd'hui. On savait par exemple que dans les huiles pressées à froid, l'âcreté et le rancissement se développent plus vite que dans les huiles pressées à chaud (destruction des ferments hydrolysants), que l'esprit ardent (alcool) possède la propriété d'entraîner en dissolution les principes qui provoquent l'âcreté et l'odeur de rance ; que l'on peut aussi fixer ces composés en introduisant dans l'huile altérée une éponge imbibée d'une pâte un peu liquide formée de deux parties d'alun en poudre et d'une partie de craie de Champagne. Pour finir j'indiquerai le procédé de neutralisation des huiles acides qui fut indiqué à titre de recette empirique en 1779 par Œttinger et Sieffert plus de quinze ans avant la découverte des premiers acides gras.

Voici cette recette que j'ai trouvée dans le traité d'Agriculture de l'abbé Rozier (7) :

« On fixera au clair et sur l'huile qui vient d'être séparée, ou jettera ou une lessive faite de cendres gravelées (CO^3K^2 impur) ou huit à dix gouttes d'huile de tartre par défaillance (*) par livre d'huile. Ce mélange fortement agité avec une spatule de bois restera pendant 24 heures au repos et ensuite on lavera le tout avec de l'eau tiède et pure, jusqu'à ce que le mélange blanchisse. Cette lessive alcaline s'emparera de la partie rance de l'huile et l'huile dépouillée de ce mélange sera transvasée à nouveau.

Les idées de Fourcroy sur la constitution des graisses et des huiles. — Après l'agronome passons maintenant au chimiste. Fourcroy, médecin et professeur de chimie au Muséum d'Histoire Naturelle a publié en 1797 la 5e édition de ses « Eléments d'Histoire Naturelle et de Chimie » (8). On y trouve un chapitre intitulé « des Huiles fixes » et un autre intitulé « de la Graisse » Au sujet des huiles fixes l'auteur s'exprime ainsi :

« Les chimistes ont pensé qu'il existait un principe huileux simple « de même qu'il existe un sel primitif, ce principe huileux combiné « avec différentes substances et modifié par ces combinaisons, cons- « tituait suivant eux les diverses espèces d'huile que l'on obtient « dans l'analyse des végétaux. On donnait pour caractère à cette « huile simple et primitive, une grande fluidité, beaucoup de volati- « lité, point de couleur, point d'odeur, elle brûlait avec flamme et « fumée ; elle ne s'unissait point à l'eau, on la croyait formée d'eau « et d'un acide uni à une terre et au phlogistique. Il est certain « qne les huiles dans leur décomposition (pyrogénée) donnent tou- « jours une petite quantité d'acide et beaucoup de gaz hydrogène, « la terre n'en fait que la plus petite partie puisqu'elles ne laissent « que très peu de résidu fixe et charbonneux. Cette idée sur le prin- « cipe huileux ne doit être regardée que comme une hypothèse ».

Et plus loin :

« Les huiles ne sont jamais formées que par des êtres organiques « et tous les corps qui présentent le caractère huileux dans le « règne animal doivent leur origine à la vie végétale : il est même « vraisemblable que les végétaux sont les seuls dans lesquels « elles se forment et qu'elles passent, sans s'altérer, de ces êtres « dans les animaux. »

Fourcroy, partisan convaincu de la théorie du phlogistique au début de sa carrière, s'était rallié ensuite à la doctrine de Lavoisier qu'on appelait alors théorie pneumatique. Malgré cette conversion, il resta toujours plus ou moins imprégné de la doctrine qui admettait l'existence des principes mystiques semblables à ceux d'Aristote, ean, air, terre et feu.

Le principe huile était considéré comme le substratum aussi bien des huiles fixes que des huiles volatiles. Pour expliquer la grande variabililé des huiles et des graisses on admettait que les espèces

(7) *Loc. cit.*, t. 5, p. 691.

(*) Solution concentrée de CO^3K^2 obtenue en abandonnant le sel de tartre à l'air humide.

(8) Vol. 4, p. 116 à 128.

vivantes pouvaient ajouter à ce substratum des caractères spéciaux: d'où cette croyance que la graisse de certains animaux pouvait posséder des vertus curatives particulières. Plus une espèce présentait de caractères mystérieux et terrifiants plus ce qui venait d'elle était considéré comme doué de propriétés extraordinaires. La vipère, ce serpent dont la morsure peut être mortelle pour l'homme, et qui, au lieu de pondre des œufs comme les autres animaux de son espèce, met au monde des petits vivants, déjà capables de mordre, est bien, à ce point de vue, l'animal auquel l'imagination terrifiée de nos ancêtres a prêté le plus de vertus. Sa tête avec ses crochets à venin, sa peau, sa chair et plus particulièrement sa graisse furent hautement prisées par les guérisseurs des siècles anciens. De nos jours encore, la graisse de serpent, la graisse de caméléon sont des articles très recherchés dans la médecine indigène des populations de l'Afrique du Nord, de l'Afrique occidentale et de l'Afrique équatoriale, pour ne parler que de nos colonies africaines. Sans aller si loin, j'ai souvenir d'avoir rencontré dans ma jeunesse une vieille paysanne qui cherchait avec un zèle et une persévérance méritoires, de la graisse de verrat pour soigner des brûlures chez une jeune femme, sa fille; elle était obstinément convaincue que la graisse d'un animal de même sexe que la malade serait absolument inefficace.

Ne sourions pas trop de ces croyances populaires qui nous paraissent dénuées de toute raison, j'aurai l'occasion, à la fin de ces conférences de montrer qu'elles correspondent quelquefois à un sentiment intuitif obscur de faits réels que l'expérience met tout à coup en évidence.

Huile des philosophes. — A la fin du 18e siècle, l'analyse des corps gras se faisait encore en les soumettant à la destruction pyrogénée. Fourcroy cite dans son traité la préparation de ce que les chimistes appelaient l'huile des philosophes. Elle consistait à distiller à plusieurs reprises une huile fixe dont on avait imprégné une brique: Le produit qu'on obtenait était une huile légère considérée comme voisine par sa composition du « principe huile ».

Analyse de la graisse humaine à la fin du 18e siècle. — Voici à titre documentaire, le résultat d'une analyse de graisse humaine faite à la fin du 18e siècle par un chimiste allemand Creil (9). Je rappelle qu'il s'agit d'une « pyrolyse ». D'abord voici, décrite par Fourcroy l'action de la chaleur sur la graisse.

« La graisse distillée à la cornue donne un phlegme d'abord « aqueux, ensuite fortement acide, une huile en partie liquide et « en partie concrète; il reste une très petite quantité de charbon « difficile à incinérer, dans lequel M. Creil a trouvé un peu de phosphate calcaire. Ces produits ont une odeur acide, vive et pénétrante aussi forte que l'acide sulfureux; l'acide formé pendant « cette distillation est d'une nature particulière. L'huile concrète « peut être rectifiée par plusieurs distillations au point d'être très « fluide, très volatile, très pénétrante, en un mot de présenter

(9) Fourcroy, *Eléments d'Histoire naturelle et de Chimie*, 5e édition, 1794, p. 339.

« tous les caractères d'une véritable huile essentielle ou volatile. »
« 28 onces de graisse humaine ont fourni à M Creil : 20 onces, « 5 gros, 40 grains d'huile fluide, 3 onces, 3 gros, 30 grains d'acide « sébacique, 3 onces, un gros 10 grains de charbon brillant. Il y a « en 5 gros 2 grains de perte dans cette analyse. Il faut l'attribuer « à l'eau en vapeur et aux fluides élastiques parce que M. Crell ne « s'est point servi des appareils pneumato-chimiques :

	Onces	gros	grains	en grammes
Matière mise en œuvre.....	28	—	—	856,63
Produits obtenus :				
Huile fluide................	20	5	40	633,12
Acide sébacique..	3	3	30	104,75
Charbon brillant............	3	1	40	97.63
Pertes et résidus	—	—	—	21,13

Vous voyez dans quels préjugés se perdait alors l'opiniou des chimistes an sujet de la composition des corps gras. Deux faits cependant avaient été pressentis ou reconnus d'où devait jaillir la lumière : c'était 1° l'anrouce qu'il doit exister un acide caché dans les graisses; 2° la mise en liberté d'un principe doux soluble dans l'eau et infermentescible lorsqu'on traite des graisses par de la iitharge en présence d'eau bouillante.

Recherches de Braconnot. — C'est en 1815 que Chevreul *, alors aide naturaliste chargé des analyses au Muséum d'Histoire Naturelle, entreprit ses premiers travaux sur les graisses animales. Mais avant de vous les exposer un peu en détail, je tiens à dire quelques mots de ceux qu'avait commencés, presque au même moment, un autre chimiste, Braconnot, ancien pharmacien des armées devenu Directeur du Jardin des Plantes de Nancy et Professeur d'Histoire Naturelle.

Braconnot a publié en 1815 aux *Annales de Chimie* (10) un important Mémoire intitulé « Sur la nature des Corps Gras ». Ce Mémoire compte un peu plus de cinquante pages et représenterait aujourd'hui une thèse plus qu'honorable. L'auteur y a consigné une série de faits nouveaux et intéressants. Il y montre que les huiles et les graisses ne sont pas formées d'une seule substance. Leur classification en suifs, graisses et huiles d'après leur fluidité ou leur consistance est basée sur le fait qu'elles contiennent en proportions variables des principes immédiats de deux sortes, les uns solides, les autres liquides.

Braconnot les désigne sous le nom de suifs absolus et huiles absolues. Il n'existe pas, dit-il, de suif si dur dont on ne parvienne à retirer nne certaine quantité d'huile; inversement les huiles, même les plus fluides, contiennent toujours une faible proportion de suif.

Le procédé qu'employait Braconnot pour séparer les constituants *solides* est fort simple. Il revient à comprimer les graisses au moyen

(*) Chevreul était alors âgé de 25 ans.
(10) *Ann. Chim.*, 1815 (1), t. 93, p. 225-278.

d'une forte presse entre plusieurs doubles de papier brouillard que l'on renouvelle jusqu'à ce qu'il cesse de se tacher. Une première opération était pratiquée à 0° pour les graisses et les suifs et à une température inférieure (variant de — 9° R à — 5° R) pour les huiles.

Les matières solides ainsi obtenues étaient ensuite traitées de la même façon à une température un peu supérieure, après quoi Braconnot les fondait en y ajoutant un peu d'essence de térébenthine et les essorait à nouveau. Il obtenait finalement des substances en général dures et cassantes dont le point de fusion était fort variable suivant la matière première dont elles provenaient. Leur proportion variait aussi. De cent parties de beurre fondu des Vosges, Braconnot retira :

Suif 40 parties; huile 60 parties (**).

Au contraire, le beurre d'hiver donna des quantités inversées d'huile et de suif :

Suif 65 parties; huile 35 parties.

Voici résumés dans le tableau suivant les résultats fournis par l'examen de quelques autres corps gras; avec en regard les points de fusion des suifs absolus, en degrés Réaumur comme les a exprimés Braconnot, et en degrés centigrades.

	Suif 0/0	Huile 0/0	P. F. des suifs absolus Réaumur	Centigrades
Axonge	38	62	non indiqué	
Moelle de bœuf	76	24	id.	
— de mouton	26	74	id.	
Suif de mouton	—	—	49°	62°
Graisse d'oie	32	68	35	43
— de canard	28	72	42	52,5
— de dindon	26	74	36	45
Les huiles végétales fournirent :				
Huile d'olive	28	72	16°	20°
— d'amande douce	24	76	5	6,2
— de colza	46	54	6	7,5

La lecture de ces chiffres est pleine d'intérêt, ils établissent à l'évidence que Braconnot fut le premier qui eut des glycérides mixtes entre les mains. Le bas point de fusion des suifs absolus retirés de la graisse de divers oiseaux de basse-cour et des huiles végétales en est une preuve. Mais, Braconnot poussa plus loin encore ses investigations.

Il étudia l'action des acides minéraux et des alcalis sur les huiles et graisses en général et plus particulièrement sur les suifs absolus qu'il avait réussi à isoler.

Je ne parlerai que de l'action des alcalis qui amena l'auteur à reconnaître que les suifs absolus retirés des huiles sont profondément modifiés sous leur influence. Le savon que l'on obtient laisse dégager, quand on le décompose par un acide minéral, deux substances dont l'une est solide et fort analogue à la cire, et l'autre est

(**) Point de fusion du « suif absolu » 49° R, soit 62° C.

une huile fort soluble dans l'alcool, et, par là, très différente de l'huile absolue naturelle (11).

Il ressort de ces faits non seulement que Braconnot eut en main des glycérides mixtes mais qu'il reconnut que la saponification les scinde en des produits nouveaux qui se combinent aux alcalis, et qui peuvent, à leur tour, être dédoublés en une substance solide et une substance liquide, il établit même qu'une parenté étroite existe entre la matière solide retirée du savon et la matière appelée adipocire que Fourcroy avait retirée de la graisse de cadavre en 1806. Un pas de plus (mais il ne le fit pas) et il reconnaissait leur nature acide. Toutefois, la glycérine lui échappa complètement, et la théorie de la saponification, qu'il donne à la fin de son mémoire, sans être incompatible avec les faits, les interprète d'une manière insuffisante et partiellement erronée. « Lorsqu'on fait agir « un alcali sur le suif, dit-il, les trois principes qui le constituent, « savoir : l'hydrogène, l'oxygène et le carbone qui étaient dans un « état d'équilibre se séparent et se combinent dans un autre ordre « pour donner naissance à l'adipocire et à une huile très soluble « dans l'alcool. Ces deux matériaux sont indispensables à la con- « fection d'un savon de bonne qualité... On peut déduire de ce qui « précède que la plupart des huiles et des suifs ne sont point « susceptibles de s'unir directement aux alcalis puisque cette « union nécessite un changement d'équilibre dans les éléments du « suif ou de l'huile, ce qui exige une ébullition prolongée comme « le savent bien tous ceux qui ont préparé du savon. »

Braconnot nous a laissé une analyse de savon; elle remonte à 1815 et pourrait être signée par un chimiste analyste de l'époque actuelle sans que personne s'en aperçoive (12). Il trouva que 25 gr. de savon contenaient :

Humidité	5gr,34
Matière grasse bien lavée et fondue..........	17gr,1
Soude combinée...............................	2gr,56

La matière grasse lavée et fondue fut séparée en :

Substance solide ou adipocire blanc	2 gr.
et matière huileuse jaunâtre très soluble dans l'alcool.	14gr,18

Nous écririons aujourd'hui que le savon contenait pour cent :

Humidité..........................	21,36
Acides gras totaux................	68,4
Soude combinée....................	10,24

Les acides gras se répartissent en :

Acides solides....................	9gr,12
Acides liquides...................	59gr,8

(11) Ces résultats avaient déjà été établis et publiés par Chevreul qui adressa aux rédacteurs des *Annales de Chimie* une réclamation de priorité fort vive où l'originalité du travail de Braconnot, pourtant réelle, est contestée d'une manière trop absolue. (*Ann. Chim.*, 1815 (1), t. 94, p. 73.

(12) *Ann. Chim.*, 1815 (1), t. 93, p. 266.

et rien ne serait changé que les appellations des acides gras. Bien plus, l'adipocire blanc fut purifié par plusieurs recristallisations dans l'alcool et amené au point de fusion voisin de 66°, la description donnée de cette substance montre que Braconnot fut bien près d'isoler l'acide stéarique, qui ne fut réellement découvert qu'en 1820 par Chevreul.

Esprit orienté vers la pratique par son éducation professionnelle première, Braconnot ne manqua pas de reconnaître le parti que l'on pouvait tirer de l'emploi du suif absolu de bœuf ou de mouton pour fabriquer les bougies. Avec un chimiste de ses amis, F. Simonin, pharmacien à Nancy, il prit même un brevet pour la fabrication en grand de cette substance (13).

« La substance obtenue disaient les postulants, est demi trans-
« parente, sèche et cassante sans saveur ni odeur, propre à l'éclai-
« rage, mais trop fragile pour être employée directement à cet
« usage, son alliage avec un cinquième de cire lui donne élasticité
« et ténacité . »

A raison de ses propriétés cette substance a été nommée : « céromimène » ou substance qui imite la cire.

Nicklès (14), biographe de Braconnot, dit que cette substance fut fabriquée et livrée au commerce en assez grande quantité.

La bougie stéarique brevetée par Chevreul et Gay-Lussac en 1825 ne procède donc pas immédiatement de la chandelle comme on le dit universellement, la céromimène de Braconnot et Simonin fut un échelon intermédiaire qui tomba trop vite et trop complètement dans l'oubli.

Travaux de Chevreul. — Lorsque le mémoire de Braconnot sur la nature des corps gras parut le 13 mars 1815 aux Annales de Chimie, Chevreul avait déjà publié trois mémoires sur le savon et la saponification de la graisse de porc. Ils ont pour titre : « Recherches sur les corps gras et particulièrement sur leurs combinaisons avec les alcalis. » Ils furent lus devant la 1re classe de l'Institut aux dates suivantes :

1er Mémoire : 3 juillet 1813 : Sur une substance nouvelle obtenue du savon de graisse et de potasse.

2e Mémoire : 2 novembre 1813 : Examen chimique du savon de graisse de porc et de potasse.

3e Mémoire : 4 avril 1814 : De la saponification de la graisse de porc et de sa composition.

Comme on le voit, ces trois premières publications ont exclusivement pour objet l'étude du savon et de la saponification. Dès son second mémoire, Chevreul annonçait qu'il avait retrouvé le principe doux découvert par Scheele et affirmait son existence dans le liquide aqueux qu'avait laissé exsuder une solution concentrée de savon de graisse de porc et de potasse qui s'était prise en gelée par refroidissement. Par ailleurs, il avait décrit dans son premier mémoire une « substance nacrée » que laisse déposer la solution aqueuse de savon de graisse et de potasse lorsqu'on la dilue dans

(13) Demandé le 1er juillet 1818. Certificat délivré le 29 du même mois

(14) NICKLÈS. *Braconnot. Sa vie et ses travaux*. Paris, 1856.

un grand volume d'eau. Il avait reconnu que cette substance contient de la potasse, dont on peut la débarrasser par l'acide chlorhydriqne, qu'elle prend alors la forme de petites écailles brillantes fusibles vers 55-56°. Chevreul l'appela margarine pour rappeler qu'elle possède l'éclat de la nacre. Tout de suite il fut frappé par sa nature acide et par celle du produit liquide qu'il obtint en additionnant d'acide chlorhydrique la solution de savon privée de son dépôt cristallin. Dans ses premiers mémoires il désigne cette substance liquide sous le nom de graisse fluide (plus tard devenue acide oléique). La grande affinité pour la potasse, de la « matière nacrée » et de la « graisse fluide » leur action sur les carbonates alcalins et alcalino-terreux avec dégagement de gaz carbonique, leur action sur la teinture de tournesol, l'amenèrent à cette conclusion que malgré leur composition qui en fait des substances où le carbone et l'hydrogène dominent, la « margarine » et la « graisse fluide » se comportent comme des acides et qu'il conviendrait de créer « un groupe nouveau de corps gras dont les affinités pour les « bases alcalines seront analogues à celles des acides oxygénés et « dont les combinaisons présenteront des espèces de *composés* « *salins* auxquels on pourra donner le nom générique de « savons ».

Du premier coup, avec une sûreté de jugement qui touche à la divination, Chevreul était allé tout droit aux deux faits essentiels qui devaient lui permettre d'ouvrir par la suite une voie nouvelle : la présence du principe doux de Scheele dans le liquide aqueux que laissait exsuder une solution concentrée de savon prise en gelée par refroidissement et la nature acide des deux substances, solide et liquide, qu'on pouvait séparer de la « graisse » régénérée du savon par l'action des acides forts.

Il fallait quelque courage, et même une certaine audace, pour annoncer ces conclusions si contraires aux faits connus et aux théories admises à cette époque sur la nature des acides. Aussi Chevreul crut-il bon de les faire précéder, dans son premier mémoire, d'un exposé critique sur les « caractères les plus généraux que l'on a assignés aux acides (15). La lecture de cette page présente un intérêt des plus captivants à notre époque où l'acidité et le p_H ont été l'objet d'un nombre considérable de publications.

Parti de telles prémisses, Chevreul qui, à n'en pas douter, possédait à un haut degré les dons naturels qui font de bons expérimentateurs, allait marcher de découverte en découverte. Que dire des mémoires qui suivirent, dont l'essentiel ne soit connu de tous, tant les vérités fondamentales qu'ils mirent en lumière sont devenues classiques ?

4e mémoire : *8 mai 1815* : Sur l'action de quelques bases salifiables sur la graisse de porc et des capacités de saturation de la margarine et de la graisse fluide. Paris, Mus. nat. Mém. II, 1815, p. 127-146, 175-194.

5e mémoire : *19 septembre 1815* : Des corps qu'on a appelés adipocire, c'est-à-dire de la substance cristallisée des calculs biliaires

(15) Action de la margarine sur le tournesol. Paragraphe 34 (et dernier) du premier mémoire de Chevreul. Voir page 10.

humains, du spermaceti et de la substance grasse des cadavres. Paris, Mus. nat Mém. II, 1815, p. 308-309.

6e mémoire : *26 août 1816* : Examen des graisses d'homme, de mouton, de bœuf, de jaguar et d'oie. Paris, Mus. nat. Mém. III, 1817, p. 135–168.

7e mémoire : *26 février 1819* : 1re partie : De la cétine ; 2e partie : De l'huile de delphinus globiceps ; 3e partie : De l'huile de poisson du commerce. Paris, Mus. nat. Mém. IV, 1818, p. 262-312.

8e mémoire lu le 14 juin 1819.

1° Faits pour servir à l'histoire du beurre de vache. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. **22**, p. 366 375.

2° Examen comparatif des acides du beurre, de l'acide phocénique et de l'acide hircique, *Ann. Chim. Phys.* (2), t. **23**, p. 23-32.

Il faudrait pour bien faire analyser en détail chacune de ces publications mémorables. les travaux dont elles rendent compte s'échelonnèrent sur une période de dix ans. La méthode et la persévérance avec laquelle ils furent conduits, la rigueur et la précision du raisonnement qui soutient leur exposition et leur interprétation sont telles que leur ensemble peut, à juste titre, être considéré comme le point où il convient de s'arrêter pour marquer la naissance de la chimie organique moderne.

Saponification en l'absence d'oxygène. — Les conclusions vers lesquelles avait été dirigé Chevreul par ses premiers travaux méritaient d'être confirmés par des expériences nouvelles, et c est vers ce but qu'il orienta ses efforts. Il avait montré dans son second mémoire que pendant la saponification la graisse ne fixe en aucune façon les éléments de l'air. Ce n'était pas comme l'avaient suggéré Fourcroy et Cureaudeau, l'oxygène qui faisait apparaître les propriétés acides puisque rien n'était changé si l'on opérait la saponification dans le vide (3e mémoire). En outre Chevreul établit que l'action des alcalis n'était pas indispensable pour libérer le principe doux et faire apparaître la propriété de neutraliser les bases ; d'autres oxydes salifiables tels que la baryte, la strontiane. la chaux, l'oxyde de zinc et le protoxyde de plomb pouvaient provoquer la même transformation. Par contre la magnésie, l'alumine et l'oxyde de cuivre restaient sans action. mais il fut possible d'obtenir quand même des savons de magnésie, d'alumine et d'oxyde de cuivre par réaction d'un sel de ces divers oxydes sur les savons de potasse et de soude.

Ces résultats acquis, pour fixer d'une manière indiscutable la nature acide des deux produits, solide et liquide, provenant de la saponification de la graisse, il convenait de déterminer quantitativement leur capacité de saturation vis-à-vis des bases. Toute la deuxième partie du quatrième mémoire de Chevreul est consacrée à l'étude de cette importante question et il arrive à cette conclusion que dans la plupart des cas, l'oxyde salifiable combiné sous forme de savon (baryte, strontiane, chaux, oxyde de cuivre, oxyde de plomb correspond pour 100 parties de margarine (appelé acide margarique par la suite) A UNE MÊME QUANTITÉ D'OXYGÈNE COMBINÉ SOUS FORME D'OXYDE SALIFIABLE. Il trouva pour les savons de baryte, de strontiane, de chaux et de plomb :

O combiné sous forme d'oxyde dans la quantité
de savon obtenue avec 100 gr. d'acide margarique.

Baryte	3gr,0
Strontiane	2gr,94
Chaux	3gr,11
Plomb	2gr,98

Pour les savons de graisse fluide (acide oléique) les résultats furent moins nets, mais généralement inférieurs aux chiffres précédents (condensation plus élevée, absence d'acide en C^{16}).

Etude de la saponification de la graisse de divers animaux. Les acides gras entraînables avec l'eau à la distillation.

Ayant montré que l'action de saponification appartient à diverses bases salifiables, Chevreul, qui n'avait encore utilisé comme matière d'étude que la graisse de porc, étudia la saponification de diverses autres graisses animales : graisses d'homme, de mouton, de bœuf, de jaguar et d'oie.

Dans chaque cas, les mêmes substances furent retrouvées : principe doux, acides gras solides (margarine), acides gras liquides (graisse fluide). Plusieurs remarques importantes grosses de découvertes, proches ou plus lointaines, furent faites à cette occasion.

1° La margarine de suif de mouton possède un point de fusion plus élevé que la margarine de graisse d'homme ou de graisse de porc, observation qui amena, deux ans après, la découverte de l'acide stéarique pur (fondant à 70°) qui fut distingué nettement de l'acide margarique par sa teneur un peu moins élevée en oxygène, d'où le nom d'acide margareux qui lui fut donné pendant quelque temps.

2° *La somme des trois produits que fournit une graisse par saponification, principe doux, graisse acide solide et graisse acide liquide dépasse toujours 100 pour 100.* Mais, se méfiant de lui-même, Chevreul se contenta tout d'abord de signaler le fait, et ce ne fut que plus tard, en 1823, après avoir longuement étudié ses méthodes d'analyse et reconnu qu'elles ne lui faisaient commettre aucune erreur systématique qu'il fut amené à cette conclusion que *la saponification suivie de la libération des acides gras par un acide fort s'accompagne de la fixation des éléments de l'eau.*

3° Enfin Chevreul remarqua que de petites quantités de matières odorantes existent toujours dans le liquide aqueux provenant de la décomposition des solutions de savon par un acide (acide tartrique ou acide phosphorique) et qu'en évaporant l'eau restante en vue d'y concentrer le principe doux, il se dégage une odeur animale caractéristique de l'espèce qui a fourni la graisse étudiée.

« Le résidu du savon de graisse de mouton exhale une odeur de « bouc mêlée d'une odeur piquante acétique, l'odeur du savon de « suif de bœuf était celle qu'exhalent les bœufs lorsqu'ils sont « échauffés par une longue course, le principe odorant de la « graisse de jaguar rappelle celui qui se répand parfois dans les « ménageries d'animaux féroces. »

Comparaison entre les corps gras et l'éther acétique.

Ces observations aussi judicieuses que précises firent naître dans l'esprit de Chevreul l'idée d'étudier plus spécialement les graisses ou huiles d'odeur forte, telles que l'huile de dauphin ou la graisse de beurre. Idée féconde qui amena la découverte des acides gras solubles dans l'eau et entraînables avec elle à la distillation.

De l'huile de dauphin, Chevreul retira l'acide phocénique. Il l'obtint d'abord à l'état de phocénate de baryum en saturant par la baryte le distillat provenant de l'eau chargée du principe doux libéré par la saponification de l'huile. La solution concentrée du sel de baryum traitée par l'acide phosphorique libère un acide d'odeur forte, piquante et aromatique. Chevreul pensa que cet acide pourrait bien exister dans l'huile de dauphin sous une forme chimique *comparable à celle de l'éther acétique* qui renferme l'acide du vinaigre sous une forme cachée et qui se comporte avec les alcalis exactement comme l'huile de dauphin, à cette différence près que l'acide libéré n'est pas le même et qu'au lieu de principe doux on obtient de l'alcool. Conception géniale qui devait logiquement apporter à son auteur la clé du mystère de la constitution des graisses et des huiles fixes (*).

Le mémoire sur le beurre et ses acides odorants n'a paru qu'en 1823. La méthode si heureusement appliquée à l'huile de dauphin fut plus féconde encore en résultats puisqu'elle amena la triple découverte des acides butyrique, caproïque et caprique quadruplant ainsi la valeur de l'induction qui avait amené le rapprochement des corps gras et des éthers odorants (**).

Étude des « adipocires ». La cholestérine. Le blanc de baleine et l'éthal.

Dans un travail qui, par certains côtés paraît un peu en marge de l'ensemble des recherches précédentes, Chevreul avait étudié plusieurs substances que Fourcroy avait classées en 1806 sous l'appellation commune d'adipo-cire, créant pour elles un de ces principes mystiques chers aux partisans de la théorie du phlogistique. Dans son esprit, ce principe tenait le milieu entre la cire et la graisse. Les substances réunies sous ce vocable étaient au nombre de trois : la matière cristallisée que l'alcool permet de retirer des calculs biliaires, le blanc de baleine et le gras de cadavre. Chevreul reconnut que ces trois « adipocires » diffèrent profondément

(*) Chevreul avait d'abord appelé cet acide, acide delphinique, mais il dut en changer le nom parce qu'on avait déjà appelé delphine un principe végétal retiré des graines de staphisaigre (delphinium staphisagrea de la famille des renonculacées).

Ce n'est que beaucoup plus tard que des chimistes allemands (Pentz, 1829; Grote, 1830) retirèrent de l'eau distillée de valériane l'acide valérianique dont l'identité avec l'acide phocénique fut établie par la suite. Voir à ce sujet, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 857.

(**) C'est par cristallisation fractionnée de leurs sels de baryum que Chevreul parvint à séparer ces trois acides

entre elles. D'abord elles fondent à des températures très différentes, ensuite elles ne réagissent pas de la même façon sur la potasse.

La matière des calculs biliaires (cholestérine) est absolument indifférente vis-à-vis de ce réactif, et contrairement aux dires de Fourcroy, elle ne peut pas être saponifiée.

Le spermaccti est décomposé par la potasse, mais très difficilement. En outre d'une matière acide congénère de la margarine (acide margarique) il contient une substance concrète non acide à laquelle Chevreul donna le nom d'éthal.

D'autre part, à l'inverse des autres graisses, le spermaceti ne fournit pas de principe doux (***).

Le gras de cadavre dont l'étude fut bien moins difficile, se révéla comme un mélange de savons ammoniacaux et calcaires, constitués par les sels de l'acide margarique (margarine) et de l'acide oléique (graisse fluide). « La formation du gras, dit Chevreul, me paraît être une véritable saponification opérée par l'ammoniaque qui provient de la décomposition du muscle et autres matières azotées. »

Chevreul tenta aussi d'isoler des graisses les principes immédiats qui fournissent à la saponification l'acide margarique, l'acide oléique et le principe doux (glycérine). Dans ce but il les traita par dissolution fractionnée avec l'alcool fort et par ce moyen, il parvint, avec assez de peine, à obtenir une matière solide neutre dont le point de fusion variait sensiblement suivant la nature de la graisse qui l'avait fournie, et une substance liquide neutre, qu'il appela d'abord élaïne puis oléine. Il faut reconnaître qu'il avait été devancé par Braconnot en cette circonstance et que la séparation de ce que ce dernier appelait suif absolu et huile absolue avait été opérée par un procédé plus rapide et plus élégant. Pas plus que lui, Chevreul ne parvint à obtenir une graisse solide ne fournissant pas d'acide liquide à la saponification (glycérides mixtes) ou une huile neutre ne contenant pas d'acide margarique ou stéarique. Ce n'est d'ailleurs que beaucoup plus tard que nos connaissances sur les corps gras ont été assez avancées pour permettre d'expliquer ces particularités.

***

Après onze années d'un travail méthodique et persévérant, Chevreul avait publié 8 mémoires qui mettaient en lumière un ensemble de faits nouveaux sur les corps gras et leur saponification, et permettaient d'etablir, sur des données expérimentales indiscutables, une doctrine chimique concernant leur constitution. En 1823 il fit paraître son impérissable ouvrage intitulé « Recher-

(***) Dans les deux mémoires consacrés partiellement au spermaceti, Chevreul ne parvint pas à résoudre entièrement le difficile problème analytique de sa composition. Ce n'est que plus tard, dans son ouvrage (1823) qu'il donna des renseignements plus précis sur l'éthal et le considéra comme principe remplaçant la glycérine et jouant le rôle d'alcool éthérifiant l'acide margarique.

ches chimiques sur les corps gras d'origine animale » (16). Chevreul y reprend tous les résultats de ses travaux antérieurs, les complète, les ordonne en un corps de doctrine auquel rien d'essentiel n'a été changé depuis plus d'un siècle.

Tableau des espèces des corps gras, d'après Chevreul (1823).

		Espèces
1re division. Corps gras acides.	1er genre. Qui ne se volatilisent pas quand on les met dans l'eau bouillante, fixes relativement aux suivants.	Acide stéarique. — margarique. — oléique.
	2e genre. Qui peuvent distiller avec l'eau (volatils).	Acide phocénique. — butyrique. — caproïque. — caprique. — hircique.
2e division. Corps gras non acides.	3e genre. Non altérables par les alcalis et non susceptibles de s'y unir.	Cholestérine. Ethal.
	4e genre. Susceptibles d'être convertis par les alcalis en acides gras fixes et en une substance grasse non acide (éthal).	Cétine.
	5e genre. Susceptibles d'être convertis par les alcalis en glycérine (principe doux) et en acides gras non volatils fixes.	Stéarine de mouton. Stéarine d'homme Margarine. Oléine.
	6e genre. Susceptibles d'être convertis par les alcalis en glycérine, en acides gras fixes et en acides gras volatils.	Phocénine. Butyrine. Hircine.

La lecture de cet ouvrage, où les faits sont exposés dans un ordre plus rationnel, n'offre pas au point de vue de la genèse des découvertes de l'auteur le même intérêt que celle des huit mémoires échelonnés de 1813 à 1819. Je ne citerai de son traité classique que les conclusions.

Sans rejeter d'une manière absolue l'hypothèse de l'arrangement nouveau des éléments sous l'influence des bases salifiables, émise par Braconnot pour expliquer la transformation des corps gras en

(16) Paris 1823, chez G. Levrault, libraire éditeur. Une deuxième édition fut publiée en 1889. L'une et l'autre sont devenues fort rares.

savons, Chevreul donne la préférence à l'hypothèse que les acides gras et la glycérine existent immédiatement dans les huiles et graisses.

« Si, dit-il, on admet le rapprochement que je fais entre la com-
« position immédiate des éthers végétaux et celle de la phocénine
« et de la butyrine, on ne peut s'empêcher de l'étendre aux stéa-
« rines et à l'oléine qui ont la plus grande analogie avec la phocé-
« nine et la butyrine par la manière dont elles se comportent avec
« les alcalis.

« On est amené alors à conclure que les corps gras sont immé-
« diatement formés d'acides gras et d'un composé qui en fixant
« l'eau forme la glycérine ou l'éthal.

« Les stéarines, l'oléine, la phocénine, la butyrine, sont des
« espèces de sels formés d'un acide gras anhydre, fixe ou volatil et
« de glycérine anhydre ; la cétine est également une espèce de sel,
« mais la base qui neutralise la partie acide, au lieu d'être de la
« glycérine est de l'hydrogène percarburé. Cette composition rap-
« proche la cétine des éthers qu'on regarde comme des composés
« d'un acide et d'hydrogène percarburé. Dans cette hypothèse, la
« saponification n'est que la décomposition d'un sel gras par une
« base salifiable qui prend la place de la glycérine anhydre ou de
« l'hydrogène percarburé pendant que ces derniers corps en fixant
« de l'eau donnent la glycérine sirupeuse ou l'éthal ».

Telles sont les dix dernières lignes du traité des corps gras de Chevreul. Les vérités qu'elles énoncent sont devenues aujourd'hui si courantes, elles sont si complètement entrées dans le patrimoine commun des notions élémentaires de la chimie organique qu'on oublie presque d'en attribuer le mérite à celui qui les a découvertes tant elles apparaissent comme des vérités de toujours. N'est-ce pas le plus bel éloge que l'on puisse en faire? Mais elles ne sont pas restées de simples considérations théoriques. A peine parues elles furent l'objet d'applications importantes. L'industrie de la savonnerie demeurée jusque là dans l'empirisme y trouva sa clarté. Le traité des « Corps gras » de Chevreul, a dit J.-B. Dumas, devint le manuel des savonniers et toutes les améliorations réalisées dans leur art en proviennent en ligne directe. C'est de lui que naquit l'industrie des bougies stéariques qui a été si prospère dans la deuxième moitié du XIXe siècle et qui de nos jours garde encore une certaine importance malgré les progrès de l'éclairage moderne. C'est de lui que dérive l'ensimage des laines au moyen de l'acide oléique (oléine commerciale) ; c'est de lui enfin que naquit l'industrie de parfums synthétiques si développée de nos jours. Les premiers produits odorants artificiels furent des éthers des acides butyrique, phocénique et caproïque.

Enfin si la glycérine resta longtemps une curiosité de laboratoire préparée par le vieux procédé de Scheele (litharge, eau bouillante, huile d'olive) ce sont les eaux résiduaires des savonneries et des stéarineries qui furent et sont encore la matière première qu'on dut apprendre à purifier pour fabriquer industriellement la glycérine pure dont les usages médicinaux et techniques sont aujourd'hui si nombreux et si répandus. Cette industrie naquit en Angleterre, en

1855 (17). Ce n'est que beaucoup plus tard qu'elle fut introduite en France. On dit que les eaux glycérineuses des savonneries marseillaises furent jetées à l'égout jusqu'en 1880 (18).

* * *

Les publications de Chevreul eurent un grand retentissement dans le monde des chimistes et soulevèrent des discussions. Pour bien comprendre les réactions qu'elles pouvaient provoquer, il faut se reporter à l'époque où l'on croyait encore que les acides ne peuvent être que des composés riches en oxygène. Sans doute les travaux de Gay-Lussac et Thénard d'abord, ceux de Davy ensuite, avaient permis de redresser l'erreur commise par Lavoisier en considérant l'oxygène comme le seul corps « qui engendre les acides », mais l'influence de ce savant était telle en France que la croyance dans sa théorie était presqu'une religion, à tel point qu'elle avait empêché Gay Lussac et Thénard de tirer la conclusion qui découlait de leurs recherches sur l'acide muriatique (acide chlorhydrique) et sur l'acide muriatique oxygène (chlore). Il fallut qu'un savant étranger moins imbu des théories Lavoisiennes vint démontrer que l'acide muriatique est bien exempt d'oxygène et que le chlore est un corps simple.

C'est dans cette ambiance que Chevreul annonçait des conclusions qui paraissaient invraisemblables. La glycérine qui contient plus de 53 0/0 de son poids d'oxygène joue dans les corps gras le rôle d'une base, tandis que l'on doit considérer comme des acides des composés infiniment moins oxygénés et constitués surtout de carbone et d'hydrogène. Dans la 5e édition de son traité de chimie parue en 1827 (volume 4, p. 420), le baron Thénard fait un groupe spécial des acides gras sous un titre qui montre combien le dogme de l'oxygène, corps qui engendre les acides, était encore ancré dans les esprits à cette époque. Ce titre est : « Des acides qui ne contiennent que peu d'oxygène et qui se rapprochent des graisses par leur nature ».

Bussy et Le Canu. L'huile de ricin. — L'affirmation que les corps gras ne doivent les différences qui les séparent qu'aux proportions variables des quelques principes immédiats qui les constituent, c'est-à-dire, dans la plupart des cas, l'oléine, la margarine et la stéarine paraissait insuffisante à beaucoup de savants.

Deux pharmaciens, Bussy et Le Canu entreprirent en 1825, d'étudier à nouveau l'action de la chaleur sur les graisses. Ils pensèrent que la vieille méthode de destruction pyrogénée, chère aux alchimistes et négligée par Chevreul, pouvait à la lumière des découvertes récentes, fournir des résultats nouveaux.

Dans un premier mémoire paru au *Journal de Pharmacie* en 1825 (19), ces deux savants exposent les résultats qu'ils ont obtenus en soumettant à la distillation, le suif, l'axonge, les huiles d'olive,

(17) Brevet Georges Fergusson et Georges Payne, de la Price's Patent Company à Battersea, près de Londres.

(18) D'après Bontoux, Les matières grasses, 1909, t. 2, p. 1630.

(19) *J. de pharm.*, 1825 (2), t. 11, p. 353-365.

de pavot, d'amande douce et de lin. Les phénomènes observés, disent-ils, sont toujours sensiblement les mêmes. La distillation offre trois périodes distinctes caractérisées par la nature des produits qui distillent. Dans la première, il se dégage quelques produits gazeux peu abondants et il distille un mélange d'acides acétique, sébacique, oléique, margarique, d'huile empyreumatique et d'huile volatile odorante. Plus tard on obtient une huile empyreumatique qui vers la fin de l'expérience ne contient plus d'acides gras. Enfin lorsque la matière est complètement distillée, on voit se sublimer une substance rougeâtre dont la production annonce la fin de l'expérience. La proportion de ces substances et de celles qui les accompagnent varie suivant l'espèce de corps gras mis en œuvre mais leur nature est la même.

Ce mémoire aurait pu être passé sous silence s'il n'avait pas eu pour suite un travail qui fait époque. C'est celui que publièrent les mêmes auteurs en 1827 sur la décomposition pyrogénée de l'huile de ricin (20). Bussy et le Canu avaient été frappés des différences profondes qui existent entre l'huile de ricin et les autres huiles. Ils estimaient qu'elles doivent tenir à la présence de quelque principe immédiat spécial.

Ils soumirent d'abord l'huile de ricin à la distillation pyrogénée comme ils l'avaient fait pour les huiles ordinaires et ils reconnurent que pour la décomposer, il faut la chauffer à une température plus élevée et que les produits de sa décomposition sont nettement différents.

Entre 275 et 300°, elle laisse distiller un liquide d'odeur spéciale, une essence, dont elle fournit à peu près le tiers de son poids taudis qu'il reste dans la cornue un résidu spongieux possédant la consistance du « pain mollet ».

Bussy et Le Canu montrèrent, en outre, que l'huile de ricin fournit, après saponification, 8 à 9 0/0 de son poids de glycérine et que le savon obtenu se transforme, quand on le décompose par l'acide chlorhydrique, en un mélange d'acides gras particuliers que l'on peut séparer en une partie liquide qui reçut le nom d'acide oléoricinique ou élaïodique et une partie solide peu abondante de point de fusion très élevé (130°) qui fut appelée acide margaritique.

Ce ne fut que 18 ans plus tard, en 1845, que Bussy reconnut la nature aldéhydique de l'essence qu'il avait obtenue en décomposant l'huile de ricin par la chaleur (21), il en détermina la composition et établit la formule et lui donna le nom d'œnanthol.

* * *

Les continuateurs de Chevreul : Pelouze, Dumas, Peligot, Berthelot, Würtz.

Avant d'exposer les recherches sur la glycérine qui furent entreprises par Pelouze et ses collaborateurs et qui furent l'origine du travail que Marcelin Bertheiot présenta en 1854 comme thèse de

(20) *J. de pharm.*, 1827 (2), t. **13**, p. 57-75.
(21) Bussy, *J. de pharm.*, 1845 (3), t. **8**, p. 321.

doctorat ès sciences, je tiens à mentionner deux courtes notes qui ont un réel intérêt historique parce que les résultats qui y sont signalés furent développés plus tard par d'autres chimistes et acquirent une importance qui n'avait pas été soupçonnée d'abord.

Élaïdisation. Poutet et Boudet. — En 1819, un pharmacien de Marseille, Poutet, reprit une réaction indiquée en 1661 par Boyle et qui avait été appliquée à la préparation d'un topique, la pommade ou onguent citrin longtemps employé contre la gale (22).

On l'obtenait en mélangeant à de la graisse de porc une solution concentrée de nitrate mercureux préparée en dissolvant du mercure dans de l'acide nitrique. Baumé indique la préparation de ce médicament dans ses *Eléments de Pharmacie* (23) et dit : « Ce composé est d'une consistance bien au-dessus de la graisse. »

Poutet prépara sans doute la pommade citrine avec de l'huile d'olive et s'aperçut que sa consistance était aussi ferme que s'il avait employé la graisse de porc. L'idée lui vint d'essayer la même réaction avec l'huile d'œillette, il n'obtint aucune solidification et pensa que cette réaction permettrait peut être de dépister la fraude qui consiste à mélanger l'huile d'olive avec de l'huile de graines. Elle intéressa beaucoup les chimistes contemporains de Poutet, son étude fut reprise plus tard par Pelouze et Boudet (*). J'aurai l'occasion de revenir plus longuement sur leurs travaux.

Le deuxième mémoire digne de nous arrêter est de Lecanu qui le premier, en 1829 (24), a trouvé du cholestérol dans l'huile d'œuf. La portée de cette découverte ne fut reconnue que beaucoup plus tard lorsqu'on remarqua que toutes les huiles de graisses animales ou végétales contiennent toujours une petite quantité (exceptionnellement une proportion élevée) d'alcools du groupe du cholestérol (matières insaponifiables).

La glycérine est-elle un alcool? — Mais c'est l'étude de la glycérine qui devait faire l'objet des recherches les plus importantes que suscitèrent les travaux de Chevreul. Si les huiles et graisses étaient bien réellement des espèces d'éthers dans lesquels la glycérine joue le même rôle que l'alcool dans les éthers végétaux, il devait être possible de faire apparaître entre l'alcool et la glycérine certaines propriétés communes.

En 1836, Pelouze (25) fit réagir la glycérine sur l'acide sulfurique et obtint l'acide sulfoglycérique comparable à l'acide sulfovinique. En 1846, il obtenait également l'acide phosphoglycérique composé que Gobley retrouva ensuite dans le jaune d'œuf (26) (27).

En 1843 (28) Pelouze, en collaboration avec Gelis, découvrit et étudia la fermentation butyrique des matières sucrées. Ces auteurs parvinrent à obtenir par voie biochimique le butyrate de calcium

(22) J. J. E. Poutet, *Ann. chim.*, 1819 (2), t. **12**, p. 58-62.
(23) 1re édition 1762, p. 673.
(*) Ne pas confondre Poutet et Boudet.
(24) *J. de pharm.*, 1829 (2), t. **15**, p. 1.
(25) *C. R.*, 1836, t. **3**, p. 33; 1837, t. **4**, p. 366.
(26) *J. de pharm. et chim.*, 1846 (3), t. **9**, p. 66.
(27) *J. de pharm. et chim.*, 1846 (3), t. **9**, p. 5 et p. 81.
(28) *C. R.*, 1843, t. **16**, p. 1262 et 1271.

en quantité assez importante et essayèrent d'éthérifier la glycérine par l'acide butyrique. Comme agent d'éthérification ils utilisèrent soit l'acide sulfurique soit l'acide chlorhydrique agissant sur le mélange des deux corps à combiner. Leurs efforts furent couronnés de succès, ils furent les premiers à préparer par éthérification directe une matière grasse obtenue au laboratoire (29); en même temps, ils préparèrent et décrivirent le butyrate de méthyle et le butyrate d'éthyle.

L'éthal de Chevreul est lui aussi un alcool (Dumas et Peligot 1836). — En 1836, l'année même où Pelouze démontrait en préparant l'acide sulfoglycérique la nature alcoolique de la glycérine, Dumas et Peligot (30) reprenaient l'étude de l'éthal retiré du blanc de baleine par Chevreul, qui l'avait considéré comme une sorte d'alcool pouvant être représenté par de « l'hydrogène percarboné » plus de l'eau, de même qu'on peut représenter l'alcool par de l'éthylène plus de l'eau. Dumas et Peligot réussirent à déshydrater l'éthal par l'anhydride phosphorique ; ils obtinrent un carbure d'hydrogène, dont la composition correspondait à celle de l'éthylène, le cétène, mais de condensation plus élevée.
Ils combinèrent l'éthal avec l'acide sulfurique et obtinrent l'acide snifocétique semblable à l'acide sulfovinique, enfin l'action du perchlorure de phosphore sur ce même alcool donna le chlorure de cétyle. Les prévisions de Chevreul se réalisaient ainsi point pour point.

La glycérine alcool triatomique (Gmelin, Duffy, Pelouze, Berthelot, Würtz). — En 1849, Marcelin Berthelot (31), âgé de 22 ans, était à la fois étudiant en médecine et étudiant ès sciences; il obtint à la Sorbonne le grade de licencié ès sciences. Abandonnant les études médicales, il vint travailler dans le laboratoire d'enseignement pratique de chimie (laboratoire privé) que Pelouze venait de fonder rue Daupbine. Cette organisation répondait à un besoin à une époque où les laboratoires officiels d'enseignement pratique étaient à peu près inexistants (*).

Pelouze fut le premier maître de Berthelot. Il l'accueillit d'abord comme élève et le chargea peu après de surveiller et de diriger, à titre de préparateur, les travaux de ses condisciples. Le passage de Berthelot chez Pelouze fut de courte durée. En 1851, il était nommé préparateur du cours de chimie professé par Balard au Collège de France: il succédait dans cet emploi à Gelis, élève et collaborateur de Pelouze. C'est de l'élargissement des recherches de Pelouze et Gelis (préparation de la butyrine) que Berthelot tira le sujet du travail qui devait lui permettre de conquérir le grade de Docteur ès sciences. Sa thèse est intitulée « Mémoire sur les combinaisons de la glycérine avec les acides et sur la synthèse des principes immédiats des graisses des animaux. » Elle a paru aux *Annales de*

(29) *Ann. Ch. et Ph.*, 1844 (2), t. 10, p. 434-451.
(30) *J. de pharm.*, 1835 (2), t. 21, p. 43; 1836, t. 22, p. 820; 1888, t. 22, p. 563.
(31) JUNGFLEISCH, Notice biographique sur Marcelin Berthelot, *Bull. Soc. chim.*, 1913 (4), t. 13, p. 1-260.
(*) GERHARDT fonda en 1850 une école analogue..

Chimie et de Physique en 1853, et en 1854 au *Journal de Pharmacie et de Chimie* (32).

Duffy en Angleterre, Gmelin en Allemagne (33) (34) s'étaient déjà douté que la glycérine est un alcool qui se combine avec plusieurs équivalents d'acide. L'un et l'autre pensaient que l'acide stéarique donne avec la glycérine deux combinaisons, l'une contenant un équivalent d'acide, l'autre deux. Berthelot retira des produits de l'action de l'acide stéarique sur la glycérine trois composés différents qu'il appela d'abord monostéarine, distéarine et tétrastéarine (35).

Avec l'acide margarique, il n'obtint d'abord que deux combinaisons, la mono et la dimargarine, avec l'acide oléique, il obtint la monoléine et la dioléine. Son premier mémoire met bien en évidence que la glycérine donne plusieurs catégories d'éthers mais les résultats exposés ne l'ont pas apparaître nettement que l'auteur fut guidé dès le début par l'idée directrice qui devait lui permettre d'éclaircir les points obscurs de son travail.

Dans le mémoire qui parut peu après, et qui complète le précédent (36), Berthelot abandonne les combinaisons glycériques comportant quatre molécules (équivalents d'alors) d'acide gras pour une molécule de glycérine et arrive à la notion que la glycérine possède trois fois la propriété de se combiner par éthérification avec les acides, qu'elle est un alcool triatomique. Il reconnaît, en outre, que les corps gras naturels correspondent aux triéthers et il indique d'une manière nette qu'il faut pour les saponifier trois équivalents de potasse alors qu'on ne libère qu'une seule molécule de glycérine.

Dans ses conclusions, Berthelot s'est attaché à mettre en relief les parentés et les différences qui existent entre l'alcool et la glycérine.

Comme l'alcool, la glycérine donne des éthers avec les acides et l'éthérification s'opère avec élimination d'eau. L'action des alcalis résout ces éthers (corps gras) en acides et glycérine. Ces réactions sont exactement les mêmes que celles des éthers de l'alcool ordinaire; en outre, l'ammoniaque réagissant sur les corps gras fournit des amides (37) (Boullay, 1844) exactement comme avec les éthers de l'alcool.

« Mais, dit-il, l'existence de plusieurs combinaisons neutres entre « la glycérine et un même acide établissent entre la glycérine et « l'alcool une différence profonde... »

« Les faits montrent que la glycérine présente vis-à-vis de « l'alcool la même relation que l'acide azotique vis-à-vis de l'acide « phosphorique.

« En effet, l'acide azotique ne produit qu'une seule série de sels « neutres tandis que l'acide phosphorique donne naissance à trois « séries distinctes de sels neutres : les phosphates ordinaires, les

(32) *C. R.*, 1854, t. **38**, p. 672; *Ann. Ch. et Ph.* 1854 (3), t. **41**, p. 317.
(33) Voir *Handbuch der organ. Chem. de Gmelin*, 1866, vol. 7, p. 1539.
(34) *The quart Journal of the Chem. Soc.*, 1852, t. 5, p. 303.
(35) *J. de pharm. et chim.*, 1853 (3), t. **23**, p. 410; 1853, t. **24**, p. 259.
(36) *J. de pharm. et chim.*, 1854 (3), t. **25**, p. 346.
(37) *J. de pharm. et chim.*, 1844 (3), t. **5**, p. 329.

« pyrophosphates et les métaphosphates. Ces trois séries de sels, « décomposés par un acide énergique en présence de l'eau reproduisent un seul et même acide phosphorique.

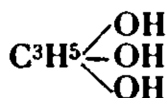
« De même tandis que l'alcool ne forme qu'une seule série « d'éthers neutres, la glycérine donne naissance à trois séries « distinctes de combinaisons neutres; ces trois séries par leur « décomposition, en présence de l'eau, reproduisent un seul et « même corps : la glycérine. »

Il est certain que le parallèle établi par Berthelot entre les métaphosphates et les monoéthers de la glycérine, entre les pyrophosphates et les diéthers et entre les orthophosphates et les triéthers n'est pas adéquat et qu'il s'était laissé influencer dans nos conclusions par la *neutralité* des combinaisons de la glycérine. En fait, si l'on compare les alcools avec les bases, les monoéthers et les diéthers de la glycérine ne doivent pas être considérés comme des composés neutres puisqu'ils peuvent encore se combiner soit à une, soit à deux nouvelles doses d'acide. Pour établir un parallèle exact entre la glycérine, trialcool, et l'acide phosphorique, triacide, on doit faire correspondre les monoéthers aux phosphates monométalliques, les diéthers aux phosphates dimétalliques, les triéhers aux phosphates trimétalliques.

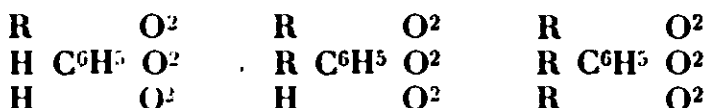
Würtz qui avait dix ans de plus que Berthelot (*) et qui avait étudié les acides du phosphore dans une série de travaux publiés de 1842 à 1847 se rendit compte de ce que présentait d'inexact la conception de Berthelot. En 1855, il a donné, discrètement, une interprétation meilleure des faits. Elle a paru sous la forme d'une courte note aux *Annales de Chimie et de Physique* (38) sous le titre de « Théorie des combinaisons glycériques ». Elle est placée après uue analyse d'un travail de Williamson sur la nitrogycérine que Sobrero, chimiste italien élève de Pelouze, avait préparée pour la première fois, en 1847. Würtz y propose une formule de la glycérine restée vraie en tous points bien qu'elle ait été complétée par la suite. Il l'écrit en notation équivalentaire de l'époqne :



Nous écrivons aujourd'hui :



Les trois catégories d'éthers de la glycérine sont représentés par :



R représentant un radical acide.

Les chimistes étrangers, Lewkowitsch en Angleterre (39), Deite (40),

(*) En 1854, Würtz avait 37 ans et Berthelot 27.

(38) *Ann. Ch. et Ph.*, 1855 (3), t. **43**, p 492-496.

(39) *Huiles, graisses et cires*, 1929, 2ᵉ édit. française, p. 8.

(40) Deite et Kellner, *Das Glyzerin*, 1923, Springer, édʳ, Berlin.

en Allemagne, pour ne citer que ceux-là, ne rendent peut-être pas absolument justice à Berthelot qui découvrit expérimentalement les propriétés d'alcool triatomique de la glycérine; en tout cas ils placent Würtz sur le même rang que lui, au sujet de cette découverte, parce que c'est lui, disent-ils, qui donna la véritable interprétation des faits.

Je rappelle en passant, que le terme glycéride, entré aujourd'hui dans le langage courant pour désigner les principes immédiats des huiles et graisses, a été employé pour la première fois par Gerhardt (41) en 1833.

La conception et la découverte des glycols. Ethers mixtes.

Würtz avait étudié les acides du phosphore et avait établi que l'acide hypophosphoreux ne possède qu'une seule fois la propriété acide, un seul de ses trois atomes d'hydrogène étant remplaçable par un métal, que l'acide phosphoreux la possède deux fois et l'acide phosphorique trois fois.

Si l'on établit un parallèle entre l'alcool, une fois alcool, et l'acide hypophosphoreux, une fois acide, entre la glycérine trois fois alcool et l'acide phosphorique trois fois acide, il manque parmi les alcools le terme qui correspondrait à l'acide *phosphoreux* et qui serait un alcool diatomique.

Würtz se trouva amené logiquement à la conception théorique des glycols (*). En 1859, il publia leur mode de préparation par voie de synthèse, et obtint quatre glycols différents : le glycol ordinaire ou éthylglycol, le propylglycol, le butylglycol et l'amylglycol. Bien plus il prépara également un certain nombre d'éthers du glycol ordinaire et des acides gras : glycol monobutyrique, glycol dibutyrique, glycoldistéarique, etc.

D'autre part, un élève de Würtz, Lourenço (43) préparait certains éthers du glycol, à deux radicaux acides différents, c'est-à-dire des « éthers mixtes » tel par exemple, le glycol acétophocénique. C'était indiquer, par analogie, la possibilité de préparer également des éthers mixtes de la glycérine. Dans son ouvrage « La chimie organique fondée sur la synthèse » dont la première édition a paru en 1860, Berthelot a indiqué en effet que la glycérine peut fournir des éthers mixtes. Les données qu'il indique à ce sujet sont restées dans le domaine de la spéculation pendant de nombreuses années (44).

Chevreul avait considéré les corps gras comme des mélanges d'éthers simples, la notion d'éther mixte était impossible à imaginer à l'époque où il fit ses recherches, et la nature alcoolique de la

(41) *Traité de Chimie organique*, 1833, t. 1, p. 768.

(*) Le mot glycol fut choisi pour rappeler les parentés des nouveaux composés d'une part avec la glycérine et d'autre part avec l'alcool.

(42) *Ann. Ch. et Ph.*, 1859 (3), t 55, p. 400.

(43) *Ann. Ch. et Ph.*, 1863 (3), t. 67, p. 257.

(44) Volume 2, p. 33 et suivantes.

glycérine n'avait été envisagée par lui que comme une hypothèse probable. Berthelot lui-même avait affirmé en 1853–54 que les triéthers (homogènes) de la glycérine et des acides gras sont identiques aux principes immédiats retirés des corps gras naturels. Enfin la renommée scientifique de Chevreul, qui avait fait preuve de tant de sagacité en émettant des conclusions confirmées universellement par les travaux de nombreux chimistes, était devenue telle que nul n'aurait osé apporter à sa manière de voir une modification un peu marquée sans craindre de passer pour un iconoclaste.

Il pouvait bien paraître à la réflexion, que la grande diversité des corps gras ne peut guère s'expliquer en admettant qu'elle est due uniquement aux proportions différentes de quelques principes immédiats, oléine, margarine, stéarine par lesquelles on les croyait constitués, mais la découverte de toute une série d'acides gras nouveaux, les acides caprylique, laurique, myristique, arachidique et béhénique, était venue tout à fait à point pour permettre de conserver une théorie que les progrès de la chimie organique, devaient rendre par la suite, tout à fait insuffisante.

La liste des acides gras connus en 1854, forme une série complète, qui va de l'acide butyrique en C^4 à l'acide béhénique en C^{22}, en y faisant figurer seulement les acides des graisses à l'exclusion des termes plus élevés que l'on rencontre dans les cires :

1 Butyrique....	$C^4H^8O^2$	$CH^3(CH^2).CO^2H$	Chevreul..	1819
2 Phocénique ..	$C^5H^{10}O^2$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}CH.CH^2.CO^2H$	Chevreul..	1819
3 Caproïque....	$C^6H^{12}O^2$	$CH^3(CH^2)^4.CO^2H$	Chevreul..	1819
4 Caprylique...	$C^8H^{16}O^2$	$CH^3(CH^2)^6.CO^2H$	Lerch.....	1844
5 Caprique.....	$C^{10}H^{20}O^2$	$CH^3(CH^2)^8.CO^2H$	Chevreul..	1819
6 Laurique.....	$C^{12}H^{24}O^2$	$CH^3(CH^2)^{10}.CO^2H$	Marson....	1842
7 Myristique...	$C^{14}H^{28}O^2$	$CH^3(CH^2)^{12}.CO^2H$	Playfair...	1841
8 Palmitique (ou Margarique) .	$C^{16}H^{32}O^2$	$CH^3(CH^2)^{14}.CO^2H$	Chevreul..	1813
9 Stéarique... .	$C^{18}H^{36}O^2$	$CH^3(CH^2)^{16}.CO^2H$	Chevreul..	1816
10 Arachidique.	$C^{20}H^{40}O^2$	$CH^3(CH^2)^{18}.CO^2H$	Gössmann.	1854
11 Béhénique....	$C^{22}H^{44}O^2$	$CH^3(CH^2)^{20}.CO^2H$	Völcker...	1848

Cette liste résume un ensemble de faits qui font partie depuis plus de 80 ans du patrimoine commun des chimistes. Nous oublions trop facilement qu'elle n'a pris que peu à peu la forme que nous lui connaissons. A certaines époques elle a été beaucoup plus longue. On y a vu figurer des noms qui durent être effacés par la suite parce qu'ils avaient été donnés à des mélanges qu'on avait pris pour des principes définis ; ils représentaient généralement des acides gras à nombre impair d'atomes de carbone (acide margarique, C^{17}, acide anthropique C^{15}, acide cocinique C^{13}, etc. etc.). C'est grâce à des recherches remarquables par le labeur méthodique et persévérant qu'il fallut dépenser pour les mener à bien que nous avons pu effacer ces erreurs. Le chimiste autrichien Heintz (45)

(45) *Poggendorf's Ann.*, 1857, t. 102, p. 257.

auquel nous en sommes redevables a le premier montré que l'acide margarique de Chevreul et l'acide palmitique retiré du beurre de palme par Frémy étaient une même espèce chimique. L'acide de Chevreul était un peu moins pur que celui de Frémy (46) (47); il fondait à 60° et celui de Frémy à 61°. Nous savons aujourd'hui que l'acide palmitique pur fond à 62° et qu'un mélange contenant 90 0/0 de cet acide et 10 0/0 d'acide stéarique fond à 60°. Il n'y avait donc pas de raison valable pour abandonner l'appellation de Chevreul, la première en date, et lui substituer celle de Frémy. Quant à la formule erronée en C^{17} donnée à l'acide margarique elle provient sans doute des résultats fournis pour l'analyse élémentaire de l'acide impur? C'est bien à tort qu'on en a attribué la paternité à Chevreul. Chevreul n'a jamais donné aucune formule dans ses divers mémoires ni dans son traité des corps gras, pour la simple raison qu'il n'en était pas fait usage à l'époque de leur publication. Cette formule a été donnée par Heintz qui reconnut ensuite son erreur lorsqu'il eut appris à purifier les acides gras par son procédé, laborieux mais exact, de la précipitatiou fractionnée à l'état de savon de baryum ou de magnésium.

***

Les travaux de Chevreul sur les corps gras publiés après 1823.

On peut être surpris à bon droit que Chevreul après avoir si brillamment étudié les corps gras de 1813 à 1823 ait à peu près abandonné ce sujet par la suite et s'en soit reposé sur d'autres du soin de confirmer et de développer les conclusions émises sous forme d'hypothèses à la fin de son mémorable ouvrage. Pendant tout le reste de sa longue carrière, il se contenta de jouer le rôle d'arbitre en matière de chimie des corps gras commentant souvent les travaux qui paraissaient sur ce sujet, mais n'en publiant que fort peu pour son compte.

En 1850, il fut officiellement chargé de faire un rapport sur la peinture à l'huile en vue d'éclairer une commission spéciale qui devait porter un jugement relatif à la substitution du blanc de zinc à la céruse. Le mémoire (48) qui fut publié comporte 80 pages suivies de nombreux et importants tableaux. Il est d'ordre essentiellement pratique, et renferme des descriptions d'expériences qui peuvent passer pour constituer la base de l'art du peintre en bâtiment. Chevreul avait annoncé qu'il publierait une autre étude comportant des considérations d'ordre général, mais ce second mémoire n'a jamais paru.

C'est à Chevreul que l'on doit d'avoir montré que la dessiccation

(46) Frémy, *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1840 (2), t. **26**, p. 757.

(47) Voir aussi, Pelouze et Boudet, *Journ. de Pharm. et chim.*, 1838 (2), t. **24**, p 385. — Pelouze et Boudet avaient retiré l'acide gras cristallisé de l'huile de palme avant Frémy et l'avaient déclaré identique à l'acide margarique.

(48) *Ann. Ch. et Ph.*, 1856 (3), t. **47**, p. 209 ce travail parut d'abord en 1850; *Mémoires de l'Ac. des Sc*, t. **22**, p. 685 à 732).

des peintures s'accompagne d'un accroissement de poids dû à la fixation de l'oxygène de l'air.

Son mémoire où l'on trouve un grand nombre de remarques judicieuses expose les résultats d'une série d'expériences dirigées avec la même rigueur et la même méthode que celles qui ont immortalisé son nom. On y trouve signalée l'action retardatrice et l'action activante de diverses substances. Chevreul remarque même qu'il en est qui accélèrent la dessiccation dans certains cas et la retardent dans d'autres. Divers faits qui ont fait l'objet, ces dernières années, des remarquables travaux de Moureu et Dufraisse et d'un certain nombre d'autres chimistes, sur l'oxydation directe des composés organiques par l'oxygène de l'air, ont été pressentis par Chevreul. Toutefois il n'a pas réussi et ne pouvait réussir à dégager une doctrine simple sur un sujet si ardu et si compliqué qu'aujourd'hui encore il reste assez obscur. Il faut regretter que le mémoire annoncé comportant des considérations générales sur la dessiccation des peintures à l'huile n'ait jamais paru: Chevreul ne semble pas s'être rendu exactement compte des différences profondes qui existaient entre les acides gras liquides des huiles siccatives et ceux des huiles non siccatives et l'on a l'impression en lisant son exposé qu'il en resta toujours à l'acide oléique découvert par lui plus de trente ans auparavant en étudiant la graisse de porc et la graisse d'homme.

Cependant la réaction de l'élaïdisation sur laquelle Poutet, pharmacien de Marseille (49), avait attiré l'attention du monde savant en 1818, avait été soigneusement étudiée en 1832 (50) par Boudet qui avait établi que l'agent actif de la transformation élaïdique est le peroxyde d'azote (acide hyponitrique à l'époque). Il avait indiqué que les huiles d'olive, d'amaude douce et amère, de noisette, de noix d'acajou, de ricin et de colza se solidifiaient plus ou moins rapidement sous l'action de ce réactif dont quelques millièmes étaient suffisants pour provoquer la transformation. Par contre, les huiles de lin, de chènevis, de noix, de pavot. de faîne, ne changent pas de consistance. Boudet isola la matière solide en laquelle se transforme l'oléine et lui donna le nom d'élaïdine; il en retira l'acide élaïdique qu'il obtint pur fondant à 44°. Il reconnut enfin que l'huile de ricin fournit une graisse solide différente de l'élaïdine, qu'il appela « palmine » (de palma christi) et en retira l'acide « palmique » fondant à 50°. Ces noms qui prêtaient à confusion furent changés par la suite contre ceux de ricinélaïdine et d'acide ricinélaïdique. Boudet reconnut que le gaz sulfureux peut aussi provoquer l'élaïdisation ; il conclut, enfin que les réactifs sous l'influence desquels elle s'amorce et se poursuit ne semblent intervenir que par leur présence « ils semblent, dit-il, imprimer aux molécules des mouvements particuliers ou des affinités nouvelles ».

Mais l'inertie des huiles siccatives vis-à-vis des agents que nous appelons aujourd'hui des catalyseurs d'élaïdisation ne fit l'objet

(49) *Ann. Ch.*, 1819 (2), t. 12, p. 58 à 62.
(50) *Ann. Ch.*, 1832 (2), t. 50, p. 391 à 434; *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1832 (2), t. 18, p. 469-514.

d'aucune expérience et il n'est parlé à aucun endroit du mémoire de Boudet des causes possibles de cette singularité (*). C'est Laurent qui en 1837 (51) appela le premier l'attention sur le « prétendu acide oléique » des huiles siccatives et Gerhardt créa pour lui, en 1854, le nom d'acide linoléique (52).

Pour revenir aux recherches sur les corps gras publiées par Chevreul après 1823, j'en aurai terminé en disant qu'il est un sujet auquel il s'intéressa pendant très longtemps et qui a fait l'objet d'un grand nombre de publications de sa part. C'est la cire de suint improprement appelée graisse de laine, ou plus simplement suint.

Chevreul avait été nommé en 1824 directeur des teintures à la manufacture royale des Gobelins. Il avait alors 38 ans. Il conserva ce poste jusqu'à l'âge de 99 ans et le quitta par conséquent après 61 ans de service. Le désuintage imparfait de la laine est une des plus grandes causes d'ennuis pour le teinturier. Rien de surprenant que l'étude du « suint de mouton » ait intéressé le directeur des teintures de la manufacture des Gobelins. Le premier mémoire qu'il fit paraître à son sujet date de 1840 (53). Il a pour titre : « Recherches chimiques sur la teinture ». « De la matière grasse de la laine et théorie du désuintage ». Il fut suivi de plusieurs autres. Chevreul appliqua à la cire de laine les méthodes qui lui avaient si bien réussi dans ses précédentes recherches sur les corps gras. Les résultats qu'il obtint sont loin d'être aussi brillants. Il travailla peu ou prou à l'étude du suint pendant très longtemps. Son dernier mémoire sur ce sujet est de 1866; il a donc paru 26 ans après le premier.

En 1857 (54) il a paru au *Moniteur scientifique* une note résumant les conclusions des travaux de Chevreul sur le suint de mouton. L'analyse immédiate lui avait permis, disait-on, d'isoler 20 substances. Il n'est resté que bien peu de cette longue étude qui ne venait pas à son heure. Au reste, le sujet est si ardu qu'aujourd'hui encore, malgré les nombreux travaux publiés par une légion de chercheurs (surtout étrangers), d'importantes lacunes subsistent encore dans nos connaissances sur cette matière.

***

Pour éviter autant que possible de ne rien omettre d'important, il convient de signaler le travail de Bouis sur la décomposition pyrogénée du ricinoléate de potasse paru en 1855 (55); son auteur y annonçait la découverte d'un alcool nouveau, l'alcool caprylique

(*) Boudet reconnut en 1838 que l'acide oléique des huiles siccatives fournit à l'analyse une proportion d'hydrogène nettement inférieure à celle qui existe dans l'acide oléique des huiles non siccatives. *J. de Pharm.*, 1838 (2), t. **24**, p. 385.

(51) Laurent, *Ann. Ch. et Ph.*, 1837 (2), t. **65**, p. 150.

(52) Gerhardt, Traité de chimie organique, vol. 2, 1854, p. 818.

(53) Voir *J. de Pharm.*, 1840 (2), t. **26**, p. 423.

(54) *Moniteur scientifique* 1re année 1857, p. 334.

(55) *Ann. Ch. et Ph.*, 1855 (3), t. **44**, p. 105.

dont on a reconnu plus tard la nature d'alcool secondaire (56). Ce travail, qui est contemporain de celui de Berthelot sur les éthers de la glycérine, eut le retentissement qu'il méritait, mais pour bien apprécier l'importance qu'on lui attribua, il ne faut pas oublier qu'à cette époque la découverte d'un alcool était tenue pour équivalente à celle d'un métal.

Entre 1860 et 1869, l'étude chimique des corps gras ne fut pas abandonnée, mais ses progrès marquèrent un temps d'arrêt. L'abondante moisson de découvertes réalisées ou suscitées par les travaux de Chevreul pendant les quelque cinquante ans écoulés de 1813 à 1860 pouvait bien permettre aux chimistes d'orienter pour un temps leurs efforts vers d'autres directions.

Cette première période, qui pourrait s'appeler la période des acides gras saturés, de l'acide oléique et de la glycérine, est marquée par un nombre important de brillantes recherches effectuées dans les laboratoires de notre pays. Elle est dominée par les grands noms de Chevreul, de Pelouze, de Berthelot et de Würtz.

En 1869 un événement étranger en apparence aux travaux de chimie pure, l'invention du produit alimentaire qui porte aujourd'hui le nom de margarine, devait faire rebondir la chimie des lipides comme on doit dire aujourd'hui et provoquer de nouvelles découvertes dont le plus grand nombre allait sortir, non plus des laboratoires de France, mais des laboratoires étrangers.

(56) Schorlemmer, *Bull. Soc. chim.*, 1869, t. 11, p. 149.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU 27 NOVEMBRE 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société : MM. WALLI-DONO, PERES DE CARVALHO, KASANORWSKI, MARTINEAU, M. SCHMITT, présentés à la dernière séance.

Sont présentés pour être membres titulaires : M. Louis PARIS, Directeur de Chimica S. A., BODIO (Tessin), Suisse, présenté par MM M. DELÉPINE et R. DELANGE.

Mlle Frédérique LANGE, Ingénieur E.P.C.I., 120, boul. du Montparnasse, Paris (XIV) ; MM. Henri ROCHER, Ingénieur E.P.C.I., boul. Littré, Mesnil-le-Roi (S.-et-O.); Roger VIEILLEFOSSE, Ingénieur E.P.C.I., 21, boul. de Port-Royal, Paris (XIII) ; LABRO, Licencié ès sciences, 21, boul. Suchet, Paris (XVI), présentés par MM. DELÉPINE et DUFRAISSE.

M. Paul ROCQUET, Ingénieur E.P.C.I. attaché au Laboratoire de Chimie minérale du Collège de France, 67*bis*, rue de Paris, Montreuil-sous-Bois (Seine), présenté par MM. Camille MATIGNON et Henri Moureu.

M. R. DUBRISAY présente les *Œuvres* de M. André JOB, recueillies par J. PERRIN et G. URBAIN, Société d'édition scientifique, Paris, 1931.

Deux plis cachetés ont été reçus : N° 570, déposé par M. Ch. DUFRAISSE, le 13 novembre 1931 ; n° 571, déposé par M. LIGER le 19 novembre 1931.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Et. BARRAL et Ph. BARRAL, Précis d'analyse biologique. Clinique. 2e édition, J B. BAILLIÈRE et fils, Paris, 1931.

F. COLA, Le livre du parfumeur, Casterman, Paris, 1931.

F. TWYMAN et D. M. SMITH, Wavelength tables for spectrum Analysis, 2e édition, Adam HILGER, London, 1931.

G. WEYGAND, Quantitative analytische mikromethoden der organischen chemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1931.

L. METZ, Chemische Untersuchung der Spreng-und Zündstoffe, Friedr. Vieweg Sohn, Braunschweig, 1931.

E. M. CHAMOT et C. W. MASON, *Handbook of chemical microscopy*, t. **2**, J. Wiley and sons, New-York; Chapman et Stall, London, 1931.

G. BARGELLINI, Esercizi numerici di chimica organica, Editrice studium, Roma, 1931.

Prof. G. ORTOLEVA, Nozioni di chimica inorganica, 7e édition, Libreria editrice politecnica, Milano, 1931.

ORTOLEVA, prof. GIOVANNI, Guida pratica alla analisi chimica, qualitativa inorganica, 4e édition; Libreria editrice politecnica, Milano, 1932.

V. KURBATOV and S. GLÜCKMANN, The influence of inorganic ions on the properties of seeds, extrait de « *Protoplasma* », t. **9**, 1930.

Sur de nouveaux matériaux non siliceux utilisables en chimie.

M. DAMIENS expose le résultat de ses recherches sur la préparation de produits porcelaniques exempts de silice, et utilisables pour la manipulation du fluor et de l'acide fluorhydrique à température élevée. La méthode employée peut d'ailleurs être étendue à des substances autres que la fluorine et elle permet d'obtenir des porcelaines non siliceuses à base, par exemple, de barytine ou d'apatite.

Il décrit, en collaboration avec M. DOMANGE, le mode de construction d'un four électrique en fluorine permettant de réaliser des températures de l'ordre de 1000° dans des atmosphères fluorées.

M. DAMIENS présente en outre une série d'appareils construits en une bakélite spéciale fabriquée par la Société « Le Duroïd » : burettes, flacons, agitateurs, pipettes, vases à précipiter, etc.. Cette bakélite paraît inattaquable par l'acide fluorhydrique après plusieurs jours de contact. Elle peut donc rendre des services pour le travail de cette substance à froid, et en particulier pour certaines opérations analytiques qui la concernent.

Sur la décomposition photochimique des iodures d'alcoyle.

M. Guy EMSCHWILLER avait indiqué, dans une première communication, quels enseignements l'étude des produits de la photolyse permet d'acquérir sur la structure des iodures d'alcoyle. Il montre aujourd'hui que la photolyse des iodures d'alcoyle n'obéit pas à la loi dite de l'équivalence photochimique; pour une même quantité de lumière absorbée, les taux de décomposition dépendent à la fois de la nature de l'iodure, de sa température et de son état. Le rendement quantique peut ainsi, suivant les circonstances, prendre des valeurs très inférieures à l'unité ou la dépassant notablement. Admettant que l'absorption soit un phénomène moléculaire, il faut par suite supposer que les molécules touchées par la lumière ne seraient ni toutes, ni les seules décomposées. La théorie de l'activation tout comme celle de la dissociation permet de coordonner l'ensemble des résultats. Indirectement l'auteur a été conduit à étudier l'actiou du gaz iodhydrique sur les carbures éthyléniques et sur les iodures d'alcoyle.

Sur quelques propriétés du phényléthane-diol (phénylglycol) et spécialement la déshydratation potassique.

M. L. PALFRAY en son nom et en celui de Mlle D. SONTAG expose des recherches en cours sur la déshydratation du phénylglycol au moyeu de HOK. Un mémoire détaillé paraîtra ultérieurement.

SÉANCE DU 11 DÉCEMBRE 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société : M. Louis PARIS, Mlle Frédérique LANGE, MM. H. ROGER, R. VIEILLEFOSSE, LABRO, P. ROCQUET, présentés à la dernière séance.

Est présenté pour être membre titulaire : M. J. BARBAUDY, docteur ès sciences, présenté par MM. PASCAL et GUICHARD.

M. le Secrétaire général a reçu pour être publié dans le *Bulletin* un mémoire de M. LONGUINOF et Mlle R. KHASANOWA sur l'*Isomérisation du linalolène en dihydromyrcène.*

3 plis cachetés ont été déposés : n° 572, par M. CAMPARDOU, le 3 décembre 1931 ; n° 573, de la Société PROGIL, le 3 décembre 1931 ; n° 574, par M. A. BOUCHONNET, reçu le 7 décembre 1931.

La Société a reçu pour la bibliothèque les ouvrages suivants :

Livre d'or du Centenaire de Marcelin Berthelot, 1827-1927, 1 vol. in-4°, 707 pages, 49, rue des Mathurins, Paris.

Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique, par H. TER MEULEN et J. HESLINGA, 1 vol. 1-8°, 60 pages, 2e édit. française, Dunod, 1932.

Chemistry Life and Civilisation, par BRITTON, 1 vol. in-8°, 248 pages, Chapman et Hall, Londres.

M. le Secrétaire général donne connaissance du pli cacheté n° 493, déposé le 25 octobre 1928, par M. Ph. Malvezin, résidant à Bordeaux.

Procédé de stérilisation des liquides par les oscillations à haute fréquence.

Je crois possible l'emploi des ondes à haute fréquence pour obtenir la stérilisation des liquides et notamment celle des vins et des boissons fermentées, à la suite de l'expérience suivante :

Un vin blanc nouveau, de la récolte 1928, trouble et encore en fermentation active, a été réparti en 6 tubes à essais à raison de 20 cm³ par tube.

Ces tubes, bouchés au coton flambé et disposés sur un support ordinaire en bois, ont été exposés pendant 15 minutes à 60 centimètres d'une lampe émettrice à haute fréquence, ondes entretenues.

Dès l'arrêt de l'émission on a constaté un ralentissement considérable de la fermentation qui était complètement arrêtée, dans tous les tubes, 30 minutes après la fin de l'expérience.

Quelques heures après, le liquide traité s'était complètement clarifié et avait donné naissance à un dépôt important formé en majorité de levures.

Ces levures, recueillies sur un filtre, ensemencées sur moût stérile n'ont donné lieu à aucune fermentation.

De nombreuses expériences sont à faire pour étudier à fond cette

action qui paraît devoir être intéressante pour la stérilisation des liquides alimentaires notamment mais, dès à présent. je revendique comme antériorité à mon profit la constatation et l'enregistrement des résultats ci-dessus exposés.

M. le Président annonce la mort, survenue le matin, de M. Marc Bridel, dont il rappelle la vie et l'œuvre en ces termes:

Mes chers Collègues,

C'est avec émotion que je vous apprends la mort de M. Bridel, survenue ce matin à la suite d'une douloureuse opération. Notre collègue était le Secrétaire général de la Société de Chimie biologique. après en avoir été, de 1921 à 1927, le rédacteur en chef. Il avait été un des fondateurs et animateurs de cette Société à laquelle il apportait sans cesse les résultats de ses travaux. Ceci nous explique qu'il fréquentait relativement peu nos séances.

M. Bridel, professeur au Muséum d'histoire naturelle, et pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, a débuté dans la science comme collaborateur d'Emile Bourquelot. Après nombre de travaux exécutés avec ce maître éminent, il a par des travaux personnels singulièrement élargi le domaine de nos connaissances sur les glucosides et il est à son tour devenu un Maître dans l'étude de ces intéressants principes immédiats.

Nombre d'entre vous ont entendu exposer les recherches si originales de Bourquelot relatives à la réversibilité de l'action des diastases sur les glucosides, réversibilité formellement établie, qui comportait comme conséquence inattendue la synthèse possible de ces glucosides.

Permettez-moi de rappeler que c'est une observation bien faite, bien certaine de Bridel, qui étudiait alors la teinture alcoolique de Gentiana lutea qui se trouve à l'origine de cette découverte. Bridel avait démontré, contrairement à ce que l'on pouvait alors s'imaginer. que l'émulsine et l'invertine, ferments solubles, exercent leur action hydrolysante dans l'alcool à 60°, bien qu'elles y soient insolubles. De proche en proche, d'après des déductions que je ne puis analyser, mais dont l'expérience démontra la validité, Bourquelot et Bridel, associés parfois à divers collaborateurs, démontrèrent que si l'hydrolyse s'exerçait dans l'alcool à 60° et à un degré moindre dans un alcool plus fort, c'est qu'il existait une réversibilité qui fut vérifiée amplement par la suite, par la synthèse biochimique de très nombreux glucosides artificiels ou naturels.

Ces premiers succès ne pouvaient que susciter l'ardeur déjà éprouvée de M. Bridel et, en fait, la disparition de Bourquelot n'a nullement nui à l'expansion de ses idées et de ses travaux personnels.

Familiarisé avec les méthodes délicates de la biochimie végétale, il a enrichi singulièment nos connaissances sur les glucosides naturels et sur les sucres, ajoutant un actif sérieux à l'inventaire que dès 1906, il avait dressé de ces principes immédiats des végétaux.

Il a isolé des sucres connus : raffinose, gentianose, maltose; il a obtenu un sucre nouveau: le verbascose. Il a isolé, à lui seul, des quantités de glucosides nouveaux, les uns hydrolysables par

l'émulsine, les autres par la rhamnodiastase et même d'aucuns dont on ne connaît pas la diastase.

Pour chacun de ces glucosides, Bridel a isolé le constituant sucré simple ou complexe, tantôt le glucose, tantôt le primevérose, etc. La plupart du temps, les groupements prosthétiques de ces glucosides ont été également obtenus à l'état pur et cristallisé, tel ce stéviol dont il s'occupait encore ces jours-ci.

C'est dire que l'œuvre biologique est appuyée sur des résultats chimiques bien établis La difficulté de ces extractions est, comme on le sait, considérable; il a fallu à Bridel une maîtrise et une ténacité toutes particulières pour y arriver.

Mais le but de Bridel n'était pas seulement d'augmenter, d'un nombre d'unités d'ailleurs imposant, le catalogue des principes immédiats des végétaux, c'était encore de rechercher le rôle qu'ils jouent et les particularités qu'ils présentent parfois. C'est ainsi que ses travaux le conduisent à penser que les glucosides constituent une sorte de réserve de second ordre, que la cellule utiliserait après s'être alimentée de la réserve courante, amidon, saccharose, mais ce n'est là qu'une hypothèse qui suggère de nouveaux travaux.

Par contre, d'autres phénomènes, tels que les changements de coloration si fréquents dans les plantes au cours de leur dessiccation sont bien élucidés. Il peut y avoir eu hydrolyse d'un glucoside avec polymérisation du produit non glucidique, comme dans le ményanthe et l'aspérule, ou bien avec oxydation ultérieure d'un produit de nature phénolique (hydroquinone) comme dans l'arbousier; ou bien encore oxydation directe du glucoside, comme dans l'orobanche.

M. Bridel a aussi exécuté des recherches remarquables sur les ferments, agents de la plupart des hydrolyses glucosidiques. il suffira de rappeler que ses recherches sur l'émulsine déjà signalées ont abouti à la découverte de la réaction synthétisante de ce ferment.

Il a conduit nombre de ses recherches en s'appuyant sur les hydrolyses par les ferments qu'il savait manier avec l'habileté la plus consommée. C'est ainsi qu'il avait institué une méthode de détection, dans les végétaux, de glucosides particuliers non hydrolysables par l'émulsine et renfermant des glucides complexes, comme le primevérose, le rutinose, le vicianose, etc. Le ferment alors utilisé est la rhamnodiastase, extraite de graines de divers Rhamnus; grâce à ce ferment, en peu de temps, il a découvert plusieurs glucosides.

Bridel était pour nous tous un bon et gai camarade; sa brusque disparition nous consterne, car il est bien certain que sa brillante carrière lui offrait encore bien des travaux à accomplir, qu'il eût exécutés avec son habileté et son succès habituels. Notre pays perd en Bridel, l'un des Maîtres les plus éminents de l'analyse immédiate.

A sa femme et à ses enfants si durement éprouvés, la Société chimique de France présente ses condoléances les plus émues.

Préparation du cérium.

M. M. BILLY expose les travaux qu'il a effectués avec M. F. TROMBE en vue de l'obtention de cérium pur.

Après un grand nombre d'électrolyses de chlorures fondus, dans les conditions les plus variées, ils ont obtenu du cérium contenant moins de 1/1000 de Si, en une seule opération, avec un R[t] en métal de 70 0/0.

Ils ont constaté d'autre part, que le brassage du bain par un courant d'hydrogène localise le brouillard métallique au voisinage de la cathode.

Sur le sulfate de cobalti-persulfato-pentammine.

M[me] R. Duval expose, en réponse à Klement (*Zeit. anorg. Chem.*, 1931), les détails de la méthode de préparation du sulfate de cobalti-persulfato-pentammine et les raisons qui militent en faveur de la formule qu'elle a proposée antérieur[t] $SO^{4''}[CoSO^{4'}(NH^3)^5]H^2O$. Le sel obtenu par elle diffère d'ailleurs de celui de Klement par sa couleur et par la réaction de sa solution aqueuse au tournesol.

Une note à ce sujet paraîtra prochainement au *Bulletin*.

Sur le cobalti-carbonate cobaltique.

M. Clément Duval étudie l'oxydation du cobalt en milieu alcalin. Des liqueurs vertes formées par action d'un bicarbonate et d'eau oxygénée sur un sel cobalteux, il a isolé une poudre vert sombre répondant à la formule $[Co(CO^3)^3]Co$, ce qui en fait un *cobalticarbonate cobaltique*. La constitution de ce corps est prouvée par analyse, par dosage d'iode, par électrophorèse et par l'étude de ses analogies étroites avec les autres cobalti-sels.

Etude des borures de terres rares.

M. G. Allard expose les résultats des recherches qu'il a faites à l'aide des rayons X sur les borures de terres rares, de thorium et des métaux alcalino-terreux.

Un mémoire paraîtra prochainement au *Bulletin*.

Snr la formation des alcali-celluloses.

M. G. Champetier expose ce qui suit :

L'étude de l'absorption de la soude par la cellulose de coton a été reprise par une méthode qui permet à la fois de déterminer la quantité de soude tixée par la cellulose, pour diverses concentrations des solutions de soude, et d'apprécier l'erreur commise dans cette détermination (1).

Ces résultats ont été atteints en analysant des prises d'essais successives correspondant à un essorage progressif de l'alcali-cellulose imprégnée d'eau-mère. La variation de la quantité de soude présente dans les prises d'essais successives, en fonction de l'eau contenue dans ces prises, étant représentée par une droite, il est possible de déterminer par extrapolation la quantité de soude

(1) G. Champetier, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1593.

qui resterait présente avec la cellulose pour un essorage limite éliminant totalement l'eau-mère, c'est-à-dire la quantité de soude qui est fixée par la cellulose après élimination de l'eau et de la soude en excès. L'extrapolation a été effectuée par le calcul, ce qui permet, en outre, d'apprécier l'erreur commise dans cette détermination.

Les expériences ont été répétées pour une série de concentrations croissantes des solutions de soude. Le tracé de la courbe d'absorption de la soude par la cellulose, en fonction de la concentration des solutions de soude, a ensuite été effectué en ne tenant compte que des points qui correspondent à une précision supérieure ou égale à la précision moyenne de toutes les expériences (0,01 mol. de soude pour un groupe $C^6H^{10}O^5$).

La courbe d'absorption obtenue présente quatre points anguleux qui permettent de confirmer l'existence des deux alcalicelluloses $2\,C^6H^{10}O^5.NaOH$ et $C^6H^{10}O^5.NaOH$, de préciser leurs conditions de formation et de prévoir l'existence possible de deux nouvelles alcalicelluloses $3\,C^6H^{10}O^5.2NaOH$ et $4\,C^6H^{10}O^5.3NaOH$.

Séance du 8 janvier 1932.

Présidence de M. Delépine, *président.*

1° *Assemblée générale.*

Le dépouillement du scrutin pour les élections a donné les résultats suivants :

Président :	M.	Matignon	327	voix
Vice-Présidents :	MM.	Darmois	326	—
		Thesmar	327	—
Membres du Conseil :	MM.	Damiens	329	—
(*résidants*)		Delaby	330	—
		Grillet	327	—
		Lespieau	331	—
		Mauguin	330	—
Membres du Conseil :	MM.	Cristol (Montpellier)	319	—
(*non résidants*)		A. Lumière (Lyon)	319	—
		Meyer (Dijon)	319	—
		Pariselle (Lille)	319	—
		V. Thomas (Clermont-Ferrand)	318	—

Les autres voix se sont réparties comme suit :

Pour le *Président* : M. Copaux, 4 voix ; M. Lebeau, 3 voix ; M. Damiens, 2 voix ; M. Marquis, 1 voix ; M. Sommelet, 1 voix.

Pour les *Vice-Présidents* : MM. Javillier et Tiffeneau : 2 voix ; MM Bougault, Delépine, Fourneau, Grignard, Leroux, Marquis : 1 voix.

Pour les *Membres du Conseil* : Mme Ramart-Lucas : 2 voix ; Mme Sabetay : 1 voix ; MM. Bourguel, Charonnat, Cournot, P. Job, H. Moureu : 1 voix.

Pour les *Membres du Conseil non résidants* : M. Fontès : 2 voix ; MM. Bert, Boutaric, Dupont, Godchot, Kirrmann, Laffitte, Prévost, Seyewetz et Sisley : 1 voix.

Après la proclamation des résultats, M. E. Fourneau est réélu *Secrétaire général* pour 3 ans à l'unanimité des membres présents.

2° *Séance ordinaire.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre titulaire :

M. J. Barbaudy, présenté à la précédente séance.

Sont proposés pour être membres de la Société :

MM. M. Barbier, 8, rue Clemenceau, St-Max (Meurthe-et-Moselle) et A. Horeau, 4, rue de Metz, Nancy (Meurthe-et-Moselle), présentés par MM. Vavon et Laffitte.

M. P. Monnier, docteur en médecine, chef de laboratoire de chimie biologique à la Faculté de Médecine de Montpellier, présenté par MM. Cristol et Gay.

M. Y. Derrien, chef de laboratoire à la Faculté de Médecine de Montpellier, présenté par MM. Godchot et Cristol.

M. J. Soulier, ingénieur des Arts et Manufactures, présenté par MM. Gay et Raynaud.

M. Jean Cheymol, pharmacien des hôpitaux de Paris, inspecteur des établissements classés, 21, rue de la Cerisaie, Sèvres (Seine-et-Oise), présenté par MM. Delépine et Charonnat.

M. André Lavaste, ingénieur-chimiste, 28, rue de Prony, Asnières (Seine), présenté par MM. Thesmar et Wahl.

MM. Louis Bayle, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 67, rue Pasteur, Lyon (7e), et René Favier, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 69, rue de Marseille, Lyon (7e), présenté par MM. Grignard et Locquin.

La Bibliothèque Universitaire, 18, quai Claude-Bernard, Lyon, présentée par MM. Delépine et Fourneau.

M. J. Ribéreau-Gayon, 45, rue Théodore-Gardère, Bordeaux, ingénieur-chimiste œnologue, docteur ès sciences physiques, présenté par MM. Dupont et Delépine.

Sur le pouvoir rotatoire de l'acide ricinoléique et de la ricinolamide.

M. E. André en son nom et en celui de M. Ch. Vernier expose les résultats des recherches qu'ils ont entreprises sur ce sujet et qui ont fait l'objet d'une note aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences (*C. R.* 1931, t. **193**, p. 178).

Préparation et purification de sels par les zéolithes.

M. G. Austerweil expose ce qui suit :

Les alumino-hydrosilicates, naturels ou artificiels, zéolithes, glauconies, etc., échangent leurs bases contre des ions en solution aqueuse. Cette réaction sert actuellement au détartrage des eaux de chaudière.

L'auteur a été amené à considérer l'application de cette réaction

au problème de la préparation des sels. A cet effet, il a appliqué différents principes qui régissent cette réaction, principes inconnus, négligés ou niés jusqu'ici. En appliquant ces principes, on arrive à la double décomposition de deux sels (également solubles dans l'eau), d'une façon quantitative et sans qu'un équilibre s'établisse, en intercalant dans la réaction des échangeurs de base.

Ces principes sont les suivants :

1° Les zéolithes ou autres échangeurs de base réagissent comme des sels ordinaires peu solubles. Lorsqu'un équiv. gr. d'un ion en solution est remplacé par un équiv. gr. d'un autre ion fixé d'une façon mobile sur la zéolithe, il se formera un équilibre entre ces deux ions, — dans la solution, et dans la zéolithe. — L'équilibre donne lieu à la formation d'un rapport constant entre la fraction d'équiv. gr. d'ion soluble restant et de l'ion entrant en solution; il est toujours constant, pour la même paire d'ions et pour la même zéolithe; il variera avec la teneur en silice de celle-ci.

2° En cas d'échanges de bases, zéolithe et solution fonctionneront comme deux solvants non miscibles; la zéolithe extraira de l'eau l'ion qui changera de place avec le sien; cette extraction se fait selon les lois qui ont été établies par Berthelot pour la répartition d'un corps entre deux solvants non miscibles; le coefficient de partage de l'échange des bases est régi par le rapport des solubilités des deux zéolithes.

3° L'échange de bases est indépendant des concentrations, comme le coefficient de partage de Berthelot.

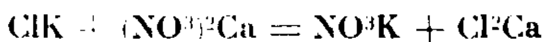
4° Lorsqu'on fait passer une solution d'un ion liquide sur un excès de zéolithe, la composition de la solution tend à s'approcher asymptotiquement de la composition de la zéolithe.

5° On peut transformer presque intégralement une solution d'ions dans une solution d'autres ions à concentration stœchiométriquement équivalente, à l'aide de la zéolithe, si l'on emploie cette dernière en excès suffisant; inversement, on peut transformer une zéolithe chargée d'un ion mobile dans une zéolithe d'un autre ion mobile, à condition d'employer un excès suffisant de cet ion en solution.

La formule qui détermine l'excès est $n = \log T / \log (I - a)$.

Ainsi 5, 3 (n) équiv. gr. de K sous forme de zéolithe saturée de cet ion, transforment presque intégralement (0,95 = T) une solution d'un équiv. gr. d'ion de Ca en solution équivalente d'ions.

6° On peut, en se servant de mélanges de deux zéolithes, réparties d'une certaine façon, faire des doubles décompositions quantitatives entre deux sels également solubles dans l'eau, et lesquels, réagissant seuls l'un sur l'autre, en solution, ne donneraient lieu qu'à la formation d'un équilibre de 4 sels. Ainsi un mélange de 2,3 équiv. gr. de zéolithe potassée (contenant cet ion mobile à saturation) et de 4 équiv. gr. de zéolithe calcique réparties dans un récipient tubulaire par quantités décroissantes de l'un et croissantes de l'autre, traversé en deux sens contraires par des solutions de ClK et de $(NO^3)^2Ca$, permet de faire la réaction quantitative :



$$ClK + (NO^3)^2Ca = NO^3K + Cl^2Ca$$

dans une seule opération, sans équilibre, en recueillant les deux sels du côté droit de l'équation, en solutions pures, séparées l'une de l'autre. Cette réaction s'applique à toute une série de réactions analogues : il y en a d'industriellement intéressantes.

7° La même réaction permet la purification de sels souillés en filtrant ces sels en solution sur des zéolithes chargées d'un seul ion, On peut aussi s'en servir pour séparer des mélanges de deux ou de plusieurs bases.

Des applications dans l'industrie deviennent multiples. En choisissant des ions de métaux formant des précipités avec les anions en solution, on peut imaginer une série de procédés d'épuration, par exemple la purification des jus sucrés à l'aide de zéolithes plombées, l'épuration de l'eau, la transformation de l'eau de mer en eau douce.

Société Chimique de France. Section de Strasbourg-Mulhouse.

SÉANCE DU 2 DÉCEMBRE 1931.

Présidence de M. LICHTENBERGER, *ancien président.*

Sur les N-chlorosulfonylamides et les N-chlorosulfonylsulfonamides. Contribution à l'étude de la réactivité du chlorure de sulfuryle (II).

MM. M. BATTEGAY, L. DENIVELLE, J. MEYBECK décrivent la préparation des N-chlorosulfonylamides et des N-chlorosulfonylsulfonamides, composés caractérisés par la présence du radical chlorosulfonyle-SO^2Cl, sur l'atome d'azote d'amides et de sulfonamides ; R-N (acidyle)-SO^2Cl.

Ces composés sont obtenus par action du chlorure de sulfuryle, à basse température, sur les dérivés métalliques ou organo-métalliques d'amides et de sulfonamides, en suspension dans un solvant indifférent anhydre.

Les N-chlorosulfonylamides et sulfonamides qui ont été préparées ainsi sont des corps bien cristallisés et stables à l'état sec. L'eau provoque à la longue une hydrolyse dont la vitesse dépend de la nature du radical acidyle.

Sur les aminosulfonamides.

MM. M. BATTEGAY, en son nom et au nom de M. J. MEYBECK expose ce qui suit :

Les N-chlorosulfonylamides et sulfonamides décrites précédemment subissent, sous l'action d'ammoniac, d'amines primaires et secondaires en milieu anhydre, une scission moléculaire pouvant donner naissance à un mode d'obtention des aminosulfonamides : R-$NHSO^2NH^2$; celles-ci illustrées par différents exemples font l'objet de la présente communication.

Recherches sur les inhibiteurs en fluorescence

M. BANDERET montre des courbes donnant l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Les courbes

établies par M. Reyl sont linéaires pour de faibles concentrations et suivent ensuite une courbe exponentielle. (IK et nitrobenzène dans une solution d'uranine). M. Kanter a mesuré l'absorption dans le visible par des solutions d'uranine dont la fluorescence est diminuée par l'addition de IK et de INa. Il trouve des déplacements de la courbe qui correspondent à une augmentation de concentration de l'uranine appuyant ainsi l'idée de Banow (*Z. Phys.*, 1931, t. **64**, p. 126.

Sur le sulfate de méthylène (CH^2SO^4).

M. J. Lichtenberger expose ce qui suit :

L'action de CH^2SO^4 sur les phénols et les mono- et di-alcools, avec obtention des formals correspondants, a fait l'objet d'un récent mémoire de Baker (*Chem. Soc.*, 1931, p. 1765). L'auteur et ses collaborateurs, ayant eu l'occasion, au cours de divers travaux entrepris ces dernières années, d'utiliser CH^2SO^4, résument dès à présent quelques faits vérifiés ou acquis par eux dans ce même domaine.

Comme on pouvait s'y attendre, l'action de CH^2SO^4 sur les phénols libres (M. Gislon) conduit, quelles que soient les conditions opératoires, à des masses résineuses de résolution difficile, du type salirétine, ou à de véritables bakélites, d'où l'on peut retirer des traces de dioxydiphényl-méthanes et d'acides phénol-sulfoniques. Par contre, en milieu alcalin (M. Rist) CH^2SO^4 donne régulièrement le formai du phénol, ainsi que Delaby et Darrigade l'avaient constaté pour le thymol (*Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. **39**, p. 1612), les formais du phénol, gaïacol, créosol, thymol, ont été ainsi préparés avec des rendements du même ordre que ceux obtenus dans l'action des halogénures de méthylène sur les phénates. Le mémoire de Baker vient donc confirmer et amplifier les constatations antérieures de Delaby (*loc. cit.*) pour les phénols, et de Delépine pour les alcools (*Bull. Soc. chim.* 1899 (3), t. **21**, p. 1055) et la présente note est en accord avec eux.

Par ailleurs, il a été constaté (M. Taupin) que CH^2SO^4 réagit rapidement sur C^6H^6 bouillant et sec, en conduisant d'une part à l'acide benzène sulfonique, d'autre part, au diphénylméthane (avec bons rendements), aux o- et *p*-dibenzylbenzènes, et à des traces de carbures plus élevés, accompagnés de produits fortement polymérisés du type des formolites de Nastjukow (*Centralblatt*, 1903 (II), p. 1425). Cette réaction constitue donc une variante de la réaction déjà ancienne de Bayer et de ses élèves (*D. ch. G.*, 1873, t. **6**, p. 221) (action sur C^6H^6 du formol ou du méthylal en milieu fortement sulfurique et acétique), reprise plus récemment par Frankforter et Kokatnur (*Am. Chem. Soc.*, 1914, t. **36**, p. 1531 et 1915, t. **37**, p. 2399) (action sur C^6H^6 du paraformaldéhyde + Cl^3Al). Les toluène, xylène, naphtalène, nitro- et chlorobenzènes, anisol, se comportent vis-à-vis de CH^2SO^4 comme C^6H^6, en donnant les acides sulfoniques et les dérivés diphénylméthaniques correspondants. Enfin, CH^2SO^4 conduit également, par cohobage prolongé dans $CHCl^3$, CCl^4, CS^2 anhydres, et du fait de la scission en

$CH^2O + SO^3$, à des réactions plus complexes qui seront ultérieurement décrites.

Il résulte de ces propriétés que CH^2SO^4 ne paraît pas être un véritable sulfate de méthylène, monomère, de la forme $CH^2 \langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \rangle SO^2$, mais plutôt une combinaison moléculaire polymère, peu stable, entre SO^3 et les polyoxyméthylènes constitutifs du paraformaldéhyde, de la forme $(CH^2O.SO^3)^x$. Späth et Posega (*D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 1029), après détermination de poids mol. par ébullioscopie dans l'acétone, admettent une formule trimère, et l'existence d'un cycle à 12 mailles ; l'auteur a répété les dites déterminations sans pouvoir confirmer cette assertion et estime qu'en milieu acétonique, les produits de décomposition viennent immédiatement fausser les mesures.

Sur les alliages binaires Zinc-Calcium.

MM. Mondain Monval et Pâris exposent leurs recherches sur le système binaire zinc-calcium. L'étude de ce système déjà assez avancée par les travaux de Donski a été complétée aux points de vue thermique et métallographique. Les auteurs ont opéré en creuset de fer rigoureusement clos et étanche aux températures élevées. Ils ont tracé les courbes de refroidissement des alliages de 0 à 100 0/0 de Zn et en ont déduit le diagramme thermique. Ces alliages ont ensuite été examinés au microscope métallographique. Diagrammes et métallographies seront donnés ultérieurement dans une publication d'ensemble du système Mg-Zn-Ca. Par suite de la présence de plusieurs combinaisons, les alliages Zn-Ca sont généralement très cassants et friables. Abandonnés à l'air, ceux qui contiennent de 25 à 90 0/0 de calcium, tombent en poudre au bout de très peu de temps. L'eau les désagrège également avec une très grande rapidité.

Influence de la température sur la formation des cyanamides blanches.

MM. A. Perret et A. Krawczynski exposent ce qui suit :

La formation de ces composés sous l'action de l'ammoniac réagissant sur du carbonate de calcium commence, très lentement du reste, à une température comprise entre 460° et 490° C. Par exemple, en faisant passer un courant de NH^3 pendant 6 heures, à 480°, sur du carbonate de calcium précipité et étalé en couche mince, on n'obtient qu'un produit à 1,2 0/0 CN^2Ca, tandis que le même produit exposé à une température de 450°, dans les mêmes conditions, ne présente pas trace de cyanamide. Dans ces conditions, la variation de poids de la nacelle est nulle. Par contre, lorsqu'il y a formation de cyanamide, cette variation correspond de très près à celle qui est calculable à partir de la teueur en cyanamide. On peut donc conclure que la formation de cyanamide par cette réaction n'est pas précédée de la formation de produits de réduction et d'ammination de l'anion carbonique présentant une durée de vie notable. Le comportement du cyanurate de calcium pur fait sup-

poser qu'il est cependant l'intermédiaire, mais sa transformation en cyanamide est une réaction spontanée à cette température, s'effectuant avec une vitesse peu différente de celle de la réaction conduisant à sa formation.

Action de l'hydrogène sur les cyanures et cyanates alcalins et sur les cyanamides alcalino-terreuses.

MM. A. Perret et A. Krawczynski exposent ce qui suit :

a) Entre 700 et 800°, le cyanure de potassium, en l'absence de fer, est tout à fait stable à l'abri de l'air et de la vapeur d'eau. Nous avons constaté, par contre, qu'à cette température, sous l'action d'un courant d'hydrogène, il est graduellement transformé en ammoniac, potassium métallique, carbone et hydrocarbures.

Le cyanure de lithium se comporte différemment parce qu'il se transforme déjà à basse température en cyanamide.

b) Le cyanate de potassium sous l'action d'un courant d'hydrogène donne de l'ammoniac, de petites quantités de cyanure, un peu de carbone à côté de HOK et CO^3K^2. Cette réaction a été étudiée jusqu'à 500°, sans jamais conduire ni à la méthylamine, ni à la formation d'hydrocarbures.

c) La cyanamide de calcium blanche, vers 800°, donne également lieu à une formation assez rapide de NH^3 sous l'action de l'hydrogène.

Séance du 12 décembre 1931.

Présidence de M. Nicloux, *président.*

Dosage électrolytique de quelques centièmes de milligramme de cuivre.

M. R. Guillemet expose une méthode permettant de doser la très petite quantité de cuivre contenue dans certaines substances animales ou végétales (sérum sanguin, conserves alimentaires, etc.....). Pour la plupart de ces substances, il est avantageux, dans le but d'éliminer de nombreux corps susceptibles de perturber la microélectrolyse, de précipiter le cuivre dans la solution nitrique des cendres à l'aide d'un très léger excès de potasse. Le précipité formé, qui contient intégralement le cuivre, est ensuite séparé par filtration et redissous dans 3 cm^3 d'eau bidistillée contenant quelques gouttes d'acide sulfurique.

L'électrolyse se fait sous 2 volts exactement, à l'ébullition, pendant 15 minutes. La cathode est ensuite plongée dans du réactif molybdique phosphorique de Fontès et Thivolle ; la quantité de sous-oxydes bleus de molybdène qui se forme est déterminée par une solution de permanganate de potassium à 0,1 p. 1000 environ, contenue dans une burette graduée en centièmes de centimètre-cubes ; on emploie l'acétate de benzidine comme indicateur.

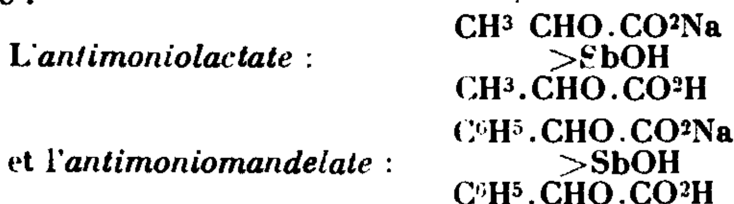
On arrive ainsi à doser quelques centièmes de milligramme de cuivre avec une erreur inférieure à 3-4 0/0.

Le mémoire paraîtra dans le *Bulletin de la Société de Chimie Biologique.*

Appareil pour le microdosage des groupes éthoxyle, méthoxyle, et du glycérol.

M. R. Guillemet présente un appareil permettant de doser par les méthodes de Zeisel et de Zeisel-Fants les groupes éthoxyle, méthoxyle, et le glycérol, en opérant sur quelques milligrammes de substance. Dans ce dispositif, les vapeurs iodées qui se dégagent du ballon d'attaque sont arrêtées par quelques cristaux humides d'iodure de potassium. Ceci a l'avantage, sur le barbottage dans une suspension de phosphore rouge par exemple, d'éviter la dissolution partielle de l'iodure d'éthyle et par suite de réduire notablement la durée d'entraînement des gaz; d'autre part on n'a jamais constaté d'erreurs par excès dans le poids de l'iodure d'argent. Un microdosage du groupe éthoxyle ne dure guère plus de 30 minutes en tout avec cet appareil.

MM. Volmar et Betz, continuant leurs recherches sur la constitution des émétiques (*Bull.*, 1931, t. **49**, p. 445), ont préparé à l'état cristallisé :



Ils ont étudié, dans les deux cas :

1° Les conditions de fixation, en fonction du temps, de l'acide antimonieux sur un mélange d'acide libre et de sel alcalin : la courbe obtenue, asymptotique à une parallèle à l'axe des temps, est tout à fait analogue à une courbe d'éthérification.

2° L'influence sur la fixation de l'acide antimonieux des proportions relatives d'acide libre et du sel alcalin en présence; les courbes otenues, présentent un maximum très net pour des proportions équimoléculaires d'acide libre et de sel alcalin. Ni l'acide seul, ni le sel alcalin, ne fixent pratiquement l'acide antimonieux; la présence des deux est nécessaire à la réaction; et chacun n'intervient que pour former un mélange équimoléculaire qui seul est susceptible de fixer l'acide antimonieux.

Ces résultats sont parfaitement d'accord avec les formules précédemment indiquées, donner par l'analyse centésimale des composés.

Action de l'hydrogène à la température ordinaire sur les métaux alcalino-terreux et le lithium.

M. P. Remy-Genneté, continuant ses recherches sur l'absorption, à la température ordinaire, de l'hydrogène par le baryum (*C. R.*, 1930, t. **191**, p. 413), a pu mesurer la tension de l'hydrure de baryum aux environs de 20°; cette tension est de 1^{mm},5. Du baryum très divisé, obtenu par décomposition explosive de l'azothydrate de baryum, absorbe également l'hydrogène malgré les quantités

importantes de nitrure dont il est souillé. Par ce procédé qui ne peut fournir que de petites quantités de baryum un petit volume d'hydrogène est absorbé rapidement.

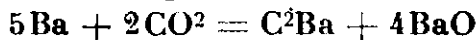
Après le baryum, l'auteur a étudié le calcium. Un morceau de calcium, pur et redistillé, laissé au contact de l'hydrogène pendant 3 mois n'a témoigné aucune trace d'absorption de ce gaz; le calcium obtenu par l'explosion de l'azothydrate n'a, lui non plus, donné lieu à aucune réaction. Un appareil a été monté dans le but de déterminer la température de début de la réaction et pour éviter toute trace d'altération par l'air, le calcium a été redistillé dans cet appareil et exposé *in situ* sans avoir jamais eu aucun contact avec l'air, à l'action de l'hydrogène. L'auteur a pu constater, dans ces conditions, avant d'avoir chauffé, une absorption énergique et très rapide de l'hydrogène dès la température ordinaire. Ainsi dans le cas du calcium, le métal qui a subi l'action de l'air ou de l'azote n'agit pas; le métal maintenu dans le vide après sa préparation absorbe énergiquement l'hydrogène.

Le lithium a été également étudié. Le lithium qui a séjourné peu de temps à l'air noircit mais, si l'on coupe un morceau de lithium, on a pendant quelques instants une coupure fraîche et brillante; introduit aussitôt dans l'hydrogène il ne l'absorbe pas à froid: le lithium divisé obtenu par décomposition de l'azothydrate peut réagir à condition d'évacuer l'azote au fur et à mesure de son dégagement pendant l'explosion. Le lithium redistillé et conservé dans le vide absorbe l'hydrogène mais avec beaucoup moins d'avidité que le calcium.

L'étude du strontium est en cours.

Action du gaz carbonique sur le baryum à la température ordinaire

M. P. Rémy-Genneté a étudié l'action du gaz carbonique sur le baryum à la température ordinaire. E. Rinck ayant préparé de grandes quantités de baryum par la méthode de Guntz avait signalé un certain échauffement lors de l'introduction de gaz carbonique dans l'appareil avant l'ouverture de ce dernier. Reprenant la question parallèlement à son étude de l'action de l'hydrogène sur les métaux alcalino-terreux l'auteur a introduit du gaz carbonique *pur* et *sec* dans l'appareil même où avait été redistillé du baryum. Il a constaté une absorption très nette; la réaction n'est en réalité qu'une réaction de surface; cependant 4 grammes de baryum absorbent 0^{gr},1 de gaz carbonique; la réaction (I) semble probable

(I)  $$5Ba + 2CO^2 = C^2Ba + 4BaO$$

le dépôt, traité par l'eau acidulée donne un dégagement d'acétylène décelable au précipité d'acétylure de cuivre.

Le baryum peut être conservé dans CO^2 sec, comme le conseille Guntz, mais il y a cependant une attaque superficielle qui mérite d'être signalée aux chercheurs qui désirent un métal tout à fait pur; dans ce cas il est préférable de conserver le baryum dans le vide ou dans l'argon.

Un mémoire détaillé sera publié incessamment à ce sujet.

Le bore cristallisé

MM. L. Hackspill, A. Stieber et R. Hocart ont obtenu du bore cristallisé en faisant jaillir entre des fils de tungstène ou de molybdène placés dans une atmosphère d'hydrogène chargée de chlorure de bore, une étincelle oscillante très chaude obtenue à l'aide d'un appareil de Beaudouin. Le métalloïde se dépose à l'extrémité des électrodes sans s'y combiner et fournit en quelques heures de petites baguettes irrégulières titrant en moyenne 99 pour 100 et atteignant parfois 99,5 pour 100 de bore pur, dont la densité est $2{,}33 \pm 0{,}01$ et la dureté 9 (échelle de Mohs).

Le bore obtenu par la méthode de van Arkel (dissociation du bromure au contact d'un fil de tungstène maintenu à l'incandescence) possède sensiblement les mêmes propriétés et donne le même spectre Debye-Scherrer.

Les produits vendus par certaines maisons de produits chimiques sous le nom de « bore cristallisé » ne titrent que 80 à 83 pour 100 et sont constitués par les combinaisons du bore avec l'aluminium et le carbone.

Déshydratation de quelques sels.

M. E. Cornec, en son nom et en celui de MM. J. Schreiber et L. Selva expose ce qui suit : le corps à étudier est maintenu jusqu'à poids constant dans un courant d'air d'humidité constante ; on opère à température constante et l'on fait varier la température d'une expérience à l'autre. A partir de $PO^4H^2Na2H^2O$ on a obtenu $PO^4H^2NaH^2O$; PO^4H^2Na ; $P^2O^7H^2Na^2$; PO^3Na. L'arséniate $AsO^4H^2Na2H^2O$ a donné $AsO^4H^2NaH^2O$; AsO^4H^2Na ; $As^2O^7H^2Na^2$ (nouveau, domaine d'environ 10°) ; $As^3O^{10}H^2Na^3$ (nouveau, domaine de plus de 100°) ; AsO^3Na. On n'a observé aucun composé entre PO^4H^2K et PO^3K ni entre AsO^4H^2K et AsO^3K (Il reste un petit intervalle de température à explorer). Le phosphate $PO^4HNa^212H^2O$ a fourni $PO^4HNa^2 7H^2O$; $PO^4HNa^22H^2O$; PO^4HNa^2 ; $P^2O^7Na^4$. L'arséniate correspondant $AsO^4HNa^212H^2O$ a donné $AsO^4HNa^27H^2O$; $AsO^4HNa^25H^2O$ (nouveau, petit domaine, environ 5°) ; AsO^4HNa^2 ; $As^2O^7Na^4$. Ce dernier corps mis en solution ne se décompose pas immédiatement (abaissement du point d'eutexie du NO^3K).

La déshydratation à température croissant linéairement en fonction du temps a été étudiée sur $PO^4HNa^2 12H^2O$; elle ne permet de caractériser ni le sel à $7H^2O$ ni celui à $2H^2O$ car les singularités des courbes varient avec la vitesse de chauffe. Le four employé était à chauffage électrique; l'aiguille du régulateur au lieu d'être immobile était élevée d'une manière uniforme par un mouvement d'horlogerie.

Sels doubles entre le chlorure de potassium et le chlorure de cadmium.

M. Hering expose ce qui suit :

Le système Cl^2Cd–ClK–H^2O a été étudié depuis les eutectiques jusqu'à 100°. Les phases solides sont : ClK ; $Cl^2Cd,4H^2O$; $Cl^2Cd, 2 1/2 H^2O$; Cl^2Cd,H^2O ; glace et trois sels doubles. La solubilité de

Cl^2Cd, ClK, H^2O est toujours congruente. elle avait été étudiée, mais on n'avait pas vu que le sel double devient anhydre en présence de sa solution à 36°. L'eutectique binaire correspondant à ce sel se trouve à — 4°,1. On croyait que la solubilité de $Cl^2Cd, 4\,ClK$ était toujours non congruente; elle devient congruente au-dessus de 60°. Le troisième sel double $3Cl^2Cd, ClK, 4\,H^2O$ est nouveau; il intervient entre — 10°,3 (eutectique) et 107°; l'eau le décompose avec production soit de Cl^2Cd, ClK, H^2O soit de Cl^2Cd, ClK.

Températures des solutions saturées de 3 phases solides :

$Cl^2Cd, H^2O + Cl^2Cd, ClK + 3Cl^2Cd, ClK, 4\,H^2O$..........	107°
$Cl^2Cd\ H^2O + Cl^2Cd, 2\ 1/2H^2O + 3Cl^2Cd, ClK, 4\,H^2O$.....	33°8
$Cl^2Cd, 2\ 1/2H^2O + Cl^2Cd, 4\,H^2O + 3Cl^2Cd, ClK, 4\,H^2O$...	— 5°6
$Cl^2Cd, 4\,H^2O + 3Cl^2Cd, ClK, 4\,H^2O$ + glace...............	— 10°3
$3Cl^2Cd, ClK, 4\,H^2O + Cl^2Cd, ClK, H^2O$ + glace...........	— 5°8
$3Cl^2Cd, ClK, 4\,H^2O + Cl^2Cd, ClK, H^2O + Cl^2Cd, ClK$.....	28°8
$Cl^2Cd, ClK + Cl^2Cd, ClK, H^2O + Cl^2Cd, 4\,ClK$............	12°8
$Cl^2Cd, ClK, H^2O + Cl^2Cd, 4\,ClK$ + glace.................	— 8°1
$Cl^2Cd, 4\,ClK + ClK$ + glace............................	— 10°7

Le système avait déjà été étudié entre 20° et 55° par K. Sudhaus (*N. Jahrb. Min.* 1914, t. **37**, p. 1) ; l'auteur n'avait reconnu ni Cl^2Cd, ClK anhydre, ni $3Cl^2Cd, ClK, 4\,H^2O$.

Dosage physique du chlorure de potassium dans les sylvinites.

M. E. Cornec, en son nom et en celui de M. H. Krombach, expose ce qui suit :

La dissolution de chlorure de potassium dans une solution saturée de ClNa entraîne une précipitation de ClNa. Le phénomène total est accompagné d'un abaissement de température.

Les mélanges des deux chlorures donnent des abaissements qui, pour un appareil déterminé et des quantités constantes (100 cm^3 de solution saturée, 10 g. de mélange solide) varient linéairement en fonction de la teneur en ClK. Les substances insolubles dans l'eau se comportent comme ClNa. De l'abaissement produit par un mélange de : ClK + ClNa + insoluble on déduit son pourcentage en ClK.

La méthode appliquée à une série de sylvinites et de produits fabriqués industriellement a donné des résultats acceptables. La précision baissant vers les sylvinites pauvres, qui sont en même temps les plus impures, on améliore les résultats en étalonnant l'appareil avec du ClK pur et une sylvinite pauvre; la méthode se rapproche alors comme précision de la méthode au perchlorate.

Méthode rapide de dosage des bromures en présence de chlorures alcalins.

M. P. Groh expose ce qui suit :

Le principe consiste à oxyder à l'ébullition les bromures en bromates par l'hypochlorite. L'excès d'hypochlorite est transformé en chlorate et chlorure par évaporation à sec. Dans le mélange de

chlorures, chlorates et bromates obtenu, on dose les bromates qui correspondent aux bromures initiaux par réaction sur l'iodure de potassium acidifié et titrage de l'iode libéré : $BrO^3H + 6IH = 6I + 3H^2O + BrH$. Le chlorate du mélange n'agit pas à froid sur l'acide iodhydrique, s'il ne dépasse pas une certaine concentration. On se sert pour tous les dosages d'une même quantité d'hypochlorite, qui, même si elle était transformée intégralement en chlorate et chlorure (absence de bromure), ne mettrait pas d'iode en liberté, Toutes les opérations, y compris le titrage, se font dans un matras Kjeldahl en pyrex de 200 cm³. Le résultat est obtenu en 1/2 heure. Pour des prises d'essais renfermant de 10 à 70 mg. de Br en présence de chlorure de sodium (jusqu'à 5 g.) l'erreur n'atteint pas 1 0/0. La méthode a été employée pour doser le Br dans les eaux-mères de la fabrication du chlorure de potassium (Mines de potasse du Haut-Rhin). On a dosé également les petites quantités d'acide bromhydrique qui se trouvent habituellement dans l'acide chlorhydrique conc. du commerce. Dans ce dernier cas, on neutralise par CO^3Na^2, avant de faire le dosage.

Equilibres entre l'eau, le chlorure de sodium et le chlorure de potassium depuis — 23° jusqu'à 190°.

M. E. Cornec en son nom et en celui de M. H. Krombach expose ce qui suit :

Le diagramme H^2O-ClK-ClNa est classique (industrie de la potasse) mais mal déterminé. On a repris complètement le problème et déterminé les isothermes de 20° en 20°. Les phases solides qui interviennent sont des corps purs : ClK, ClNa, $ClNa2H^2O$. glace. La ligne des solutions saturées des deux chlorures part de — 23°, présente une brisure à — 2°,3 et un minimum de la teneur en ClNa pour 100 g. d'eau à 105°. Par suite une solution saturée des deux chlorures fournit par refroidissement soit ClK seul (temp. comprises entre 105° et — 2°,3) soit ClK et ClNa (temp. supérieures à 105°) soit ClK et $ClNa2H^2O$ (temp. comprises entre — 2°,3 et — 23°).

Technique. Vers les hautes températures on opérait dans des appareils de verre placés dans un autoclave d'acier inoxydable plongé dans un bain d'huile à temp. constante (± 0°,2). Les sels en comprimés étaient placés dans un panier en toile de platine qui se balançait dans la solution à saturer lorsque l'on faisait osciller automatiquement l'autoclave. La saturation obtenue, on retournait l'autoclave, la solution tombait sur un filtre de verre poreux et était recueillie dans un vase de verre. On laissait égoutter puis on conduisait le refroidissement très lentement.

Synthèse de carbures aromatiques alcoylés.

MM. Hugel et Lelsrer exposent le résultat de leurs travaux qui feront l'objet d'une prochaine note au *Bulletin*.

Les conditions de la formation du méthane dans l'hydrogénation destructive de combustibles solides.

MM. Hugel et Klepper ont effectué des essais systématiques sur l'hydrogénation destructive du brai et ont montré, qu'à une température donnée, il y avait apparition de méthane dans les gaz, indépendamment du temps, pour une valeur limite de la pression d'hydrogène.

Pour des pressions d'hydrogène supérieures à cette valeur limite, l'hydrogène fixé est absorbé par le liquide.

Au-dessous de cette pression, la presque totalité de l'hydrogène sert à la formation du méthane.

Cette valeur limite de la pression d'hydrogène, qui empêche la formation de méthane, dépend de l'absence ou de la présence de catalyseurs.

Elle est abaissée par la présence de catalyseurs.

Elle augmente avec la température.

Emploi des filtres d'Iéna, en verre aggloméré, en microanalyse gravimétrique. Application aux dosages du Soufre par pesée du sulfate de benzidine et de l'urée par pesée de dixanthylurée.

M. R. Guillemet signale la précision avec laquelle peuvent être pesés les petits filtres d'Iéna et énumère leurs avantages sur les filtres d'amiante pour les microanalyses se terminant par la pesée de quelques milligrammes de précipité. C'est ainsi qu'il a obtenu d'excellents résultats dans le microdosage du soufre par précipitation à l'état de sulfate de benzidine et pesée du précipité obtenu; la détermination du soufre par cette méthode est d'ailleurs plus rapide qu'en précipitant à l'état de sulfate de baryum. Il montre ensuite qu'à la condition de créer une pression positive en dessous de la plaque filtrante, on peut effectuer certaines précipitations dans le filtre d'Iéna lui-même: c'est cette particularité qu'il a appliquée (en collaboration avec M. Golaz) au microdosage de l'urée par précipitation à l'aide du xanthydrol, rendant ainsi cette opération à la fois plus simple et plus précise.

Indications permettant de réaliser soi-même des chauffages électriques pour les microdosages par combustion de la matière organique. Réalisation simple d'une grenade électrique à température constante pour micro-Liebig.

M. R. Guillemet donne des indications numériques pour la construction de petits fours électriques remplaçant avantageusement le chauffage au gaz d'éclairage dans toutes les techniques de Pregl; il montre des exemplaires de ces fours qui donnent toute satisfaction après plusieurs années d'usage. Il indique enfin les détails du montage d'une grenade électrique avec régulateur de température pour micro-Liebig.

Société chimique de France. — Section de Lille

SÉANCE DU 11 DÉCEMBRE 1931.

Présidence de M. PARISELLE, *président.*

Contribution à l'étude de la structure des fibres textiles végétales.

Mlle BOSSUYT a étudié l'action des acides minéraux, agents oxydants, lumière ultra-violette, sur les fibres textiles, lin et ramie. Elle a montré que les plis de structure observés en lumière polarisée chez ces fibres constituent des points de moindre résistance vis-à-vis de ces agents chimiques et que le mécanisme de cette désagrégation de la fibre est le même dans tous les cas. Divers clichés ont été projetés illustrant ces observations.

Une réalisation approximative du corps noir en pyrométrie optique.

Pour ses travaux sur la conductibilité électrique à chaud des matériaux réfractaires qu'il poursuit au laboratoire de l'Institut de Chimie appliquée de Lille, M. ROUSSEAU a recherché un dispositif permettant la mesure précise de la température des éprouvettes réfractaires essayées.

Après un grand nombre d'essais de mise au point, une pièce tubulaire en graphite, se rapprochant très sensiblement du corps noir, a pu être réalisée.

Elle se compose d'un tube de visée, à parois peu épaisses, raccordé à un autre tube de même diamètre par un petit orifice. Ce second tube a une faible hauteur de façon à être situé entièrement dans la zone à température uniforme du four. C'est ce second tube qui, obturé vers le bas par une rondelle de graphite reposant sur l'éprouvette d'essai, réalise approximativement le corps noir.

Avec ce dispositif, l'erreur commise est de :

0°	à	1150° C
— 3°,25	à	1280° C
+ 0°,5	à	1450° C.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 12 DÉCEMBRE 1931.

Présidence de M. VAVON, *Vice-Président.*

β et ε-*Cholestanols.*

M. VAVON et Mlle JAKUBOVITCH exposent les résultats de leurs recherches sur les β et ε-cholestanols, obtenus par hydrogénation au noir de platine, le premier à partir du cholestérol, le second à partir de la β-cholestanone dans l'oxyde de butyle en présence d'acide chlorhydrique aqueux.

L'éthérification par l'acide acétique en présence de SO^4H^2 et la saponification alcaline des éthers-sels (isovalérates et benzoates) est plus rapide dans la série β que dans la série ε. C'est l'inverse qui se produit pour la déshydratation de ces alcools par SO^4H^2 et leur oxydation chromique en milieu acétique.

Ces résultats analogues à ceux que l'on trouve dans le cas des cyclanols plus simples, conduisent, si l'on admet pour le cholestérol l'existence d'un cycle pentagonal en α par rapport à la fonction alcool, à donner à l'ε choiestanol la constitution cis (OH par rapport au carbone en β du cycle pentagonal).

p-Butyl- et o-isobutylcyclohexanols.

MM. VAVON et CACHIER donnent les résultats d'une étude sur les *p*-butyl- et les *o*-isobutylcyclohexanols obtenus à partir des cétones correspondantes.

La *p*-butylcyclohexanone est préparée par isomérisation du butyrate de phényle, avec Cl^3Al en *p*-butyrylphénol, hydrogénation au zinc amalgamé et à l'acide chlorhydrique en *p*-butylphénol, hydrogénation catalytique en butylcyclohexanols, oxydation chromique en butylcyclohexanone.

L'*o*-isobutylcyclohexanone est préparée par condensation de l'aldéhyde isobutylique avec la cyelohexanone, déshydratation du cétol et hydrogénation catalytique de la cétone éthylénique.

Les deux cyclohexanones sont hydrogénées par le sodium et l'alcool et par le noir de platine en milieu acétochlorhydrique.

Dans les deux cas, l'alcool obtenu par le sodium a une densité et un indice plus faibles, une réfraction moléculaire plus forte que l'alcool au platine, ce qui conduit à donner au premier la structure trans, au second la structure cis.

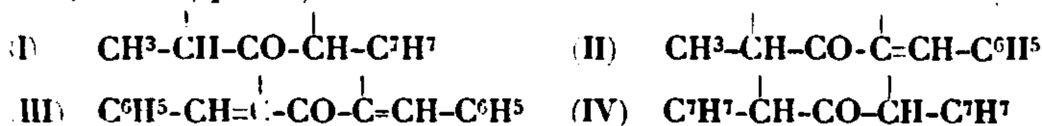
Les alcools trans s'éthérifient plus vite, leurs phtalates se saponifient plus vite que leurs isomères. — En revanche les alcools trans se déshydratent par SO^4H^2 et s'oxydent par CrO^3 plus lentement que les alcools cis.

Essais d'obtention d'α.α'-dialcoyl- ou diarylcyclopentanones cis et trans.

MM. CORNUBERT et BORREL n'ayant pu préparer les deux α-méthyl-α'-benzylcvclopentanones (I) à partir des acides α-méthyl-α'-benzyladipiques (*C. R.*, 1929, t. **188**, p. 919). MM. CORNUBERT et MAUREL ont cherché à les atteindre par hydrogénation des benzylidène-α-méthylcyclopentanones (II) l'une fondant à 124° (Speranski), l'autre à 57° (C et B). Malheureusement, en employant le mode opératoire de Speranski, ils n'ont obtenu que l'isomère F. 57°.

Ils ont alors songé à préparer les α.α'-diméthylcyclopentanones cis et trans, à partir des acides α.α'-diméthyladipiques, FALTIS et WAGNER ayant pu préparer les isomères β β' à partir des acides adipiques correspondants (*Lieb. Ann.*, 1923, t. **433**, p. 109); mais la préparation de ces acides à partir de l'α-méthyl α'-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle par coupure et saponification, ne leur a donné que l'acide F. 143° à l'état de pureté. De cet acide ils ont

obtenu la cétone déjà décrite par MM. HALLER et CORNUBERT (*C. R.*, 1924, t. **179**, p. 315) :



(I) CH^3-CH-CO-CH-C^7H^7 (II) CH^3-CH-CO-C=CH-C^6H^5

(III) C^6H^5-CH=C-CO-C=CH-C^6H^5 (IV) C^7H^7-CH-CO-CH-C^7H^7

M. CORNUBERT ayant enfin isolé, à côté de la dibenzylidènecyclopentanone F. 190° (III) une autre substance isomère F. 129° (*C. R.*, 1930, t. **190**, p. 440) ils ont soumis cette dernière à une hydrogénation catalytique dans le but d'obtenir une deuxième dibenzylcyclopentanone. La quantité voulue d'hydrogène a été fixée, mais la dibenzylcyclopentanone ainsi engendrée a donné la même tétrahydropyronique que la dibenzylcyclopentanone provenant du corps F. 190°. Cette étude se poursuit actuellement pour vérifier ce résultat et essayer d'atteindre des isomères de cette nature.

Il serait d'autant plus intéressant d'en posséder, que MM. CORNUBERT et ROBINET ont pu démontrer que les combinaisons dites tétrahydropyroniques ont bien cette constitution, et que les combinaisons tétrahydropyroniques de cyclanones constituent par conséquent des systèmes bicycliques permettant de se rendre compte éventuellement de la valeur de nos idées sur les effets de tension dans un cas simple, l'un des cycles étant considéré comme non tendu*.

L'inflammation des mélanges d'hydrogène sulfuré et d'air.

MM. P. LAFFITTE et G. BARET ont déterminé les températures d'inflammation des mélanges d'hydrogène sulfuré et d'air par la méthode déjà décrite (Laffitte et Prettre, *Bull. Soc. chimique*, t. **45**, 1929, p. 785).

Pour les faibles teneurs en hydrogène sulfuré la courbe des températures d'inflammation en fonction des concentrations décroît rapidement lorsque la richesse du mélange augmente (370° pour le mélange à 1,5 0/0 et 308° pour le mélange à 4,2 0/0). Ensuite elle présente un minimum à très grand rayon de courbure pour la température de 292° et la concentration correspondant à l'équation théorique de combustion (environ 14 0/0 d'H^2S dans l'air). Puis les températures d'inflammation croissent d'une manière linéaire avec la concentration.

Les mélanges s'enflamment avec un certain retard d'autant plus faible que la température est plus élevée. En outre l'apparition de la flamme est précédée d'une période pendant laquelle le mélange est luminescent. La luminosité apparaît peu après l'introduction du mélange dans le récipient de combustion : son intensité va en croissant jusqu'au moment où le mélange s'enflamme. Si on est au-dessous de la température d'inflammation, on observe encore cette luminosité dont l'intensité passe alors par un maximum, puis s'éteint. Elle a lieu jusqu'à une quarantaine de degrés au-dessous de la température d'inflammation.

* Ayant indiqué précédemment qu'il devait exister deux dibenzylidènecyclopentanones, M. DUFRAISSE a bien voulu me signaler qu'il doit en exister trois ; en adoptant la représentation habituelle, je suis tout à fait de son avis. R. C.

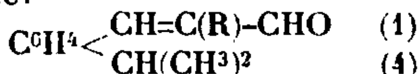
Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 18 DÉCEMBRE 1931

Présidence de M. LOCQUIN, *président.*

Aldéhydes p-isopropyl-α-alcoylcinnamiques.

M. R. MICHELET décrit un certain nombre d'aldéhydes répondant à la formule générale:



$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH{=}C(R){-}CHO & (1) \\ CH(CH^3)^2 & (4) \end{matrix}$$

qu'il obtient par condensation d'aldéhydes aliphatiques avec l'aldéhyde cuminique, par l'action de lessives alcalines et, à chaud, selon un processus qu'il développera ultérieurement. Ces aldéhydes se présentent sous forme de liquides jaunes, peu mobiles, à odeurs aromatiques spéciales.

Il cite : l'aldéhyde α-méthyl-*p*–isopropylcinnamique, $Eb_{2,7}$: 120° ; $d_{15}^{15} = 0{,}986$; $n_D^{15} = 1{,}5830$; odeur de feuilles sèches ;

L'aldéhyde α-éthyl-*p*–isopropylcinnamique, Eb_3 : 128° ; $d_{22}^{22} = 0{,}975$; $n_D^{22} = 1{,}565$;

L'aldéhyde α-isopropyl-*p*-isopropylcinnamique, $Eb_{2,7}$: 127° ; note trèfle et cumin ;

L'aldéhyde α-amyl-*p*-isopropylcinnamique, $Eb_{2,7}$: 152°, $d_{14}^{14} = 0{,}951$; odeur verte, un peu cuminique ;

L'aldéhyde α-hexyl-*p*-isopropylciunamique, $Eb_{2,7}$: 160° ; $d_{15}^{15} = 0{,}938$ et l'aldéhyde α–heptyl-*p* isopropylcinnamique, $Eb_{6,5}$: 190° ; faible odeur verte.

L'auteur rectifie une erreur qui s'est glissée dans une communication antérieure (*Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. **49**, p. 860) relative à l'aldéhyde α-amylcinnamique dont les constantes physiques observées sont, en réalité : $Eb_{2,5}$: 128° ; $d_{16}^{16} = 0{,}970$; $n_D^{16} = 1{,}5580$.

M. LEMARCHANDS fait, *sur l'inertie des réactions chimiques*, une très intéressante conférence.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 19 DÉCEMBRE 1931.

Présidence de M. CRISTOL, *président.*

Renouvellement du bureau pour 1932.

M. MOUSSERON	*Président.*
Mlle CAUQUIL	1er *Vice-Président.*
M. MONNIER	2e *Vice-Président.*
MM. VIÈLES	*Secrétaire.*
JANSSENS	*Secrétaire-adjoint.*

MM. GODCHOT et VIÈLES ont poursuivi leurs recherches sur les acides dilactyliques *d* + *l* (F. 112-113°) et *i* (F. 73°). Ils ont constaté que le premier donne par chauffage avec l'anhydride acétique l'anhydride correspondant $C^6H^8O^4$ (Eb_{13} : 110-111°) tandis

que le second ne subit aucune modification. Les deux dilactylamides $C^6H^{12}O^3.N^2$ $d+l$ (F. 183°) et i (F. 135°), saponifiées par $SO^4H^2 n$, donnent les acides correspondants, d'où un moyen rapide d'obtention des acides ($d+l$) et i. Par contre, si la saponification de l'amide ($d+l$) par NaOH à 10 0/0 fournit bien l'acide ($d+l$), elle ne permet pas avec l'amide i d'obtenir l'acide i, ce dernier s'isomérisant en ($d+l$) au contact de NaOH.

Les deux dilactylamides chauffées à 200° dans un courant d'NH^3, donnent une seule imide $C^6H^9O^3N$ (F. 122°) ; il y a eu également isomérisation de l'amide i en ($d+l$) avant de s'imidiser.

Les auteurs signalent aussi l'obtention des deux anilides $C^{18}H^{20}O^3N^2$ $d+l$ (168°) et i (F. 120°) et des deux paratoluidides $C^{20}H^{24}O^3N^2$ $d+l$ (F. 179-180°) et i (F. 147°). Ces dérivés donnent lieu aux mêmes observations que précédement. Il résulte de ces recherches que les dérivés i se transforment facilement en leurs isomères ($d+l$), la transformation inverse n'ayant encore jamais été constatée.

MM. Marcel Godchot, Etienne Canals, Mlle Germaine Cauquil font connaître les résultats qu'ils ont obtenus dans l'étude des spectres Raman de quelques carbures cyclohexaniques.

Dans l'ensemble, le méthylcyclohexane et les trois dérivés diméthylés du cyclohexane fournissent un spectre Raman très voisin de celui du cyclohexane.

On note cependant les différences suivantes : 1° Dans la région des liaisons C-C la substitution dans le cyclohexane d'un ou deux CH^3 produit un déplacement de la raie 801 du cyclohexane ; 2° Certaines raies fines et de faible intensité apparaissent entre 800 et 1000 pour les dérivés substitués. Les raies [425-458] et [1268-1260] semblent constituer dans la région C-C une des caractéristiques du noyau cyclohexanique. Les auteurs ont comparé également ces spectres avec celui de l'hexane normal. Cette étude est poursuivie sur d'autres carbures de séries différentes.

M. J. F. Durand, au nom de M. E. S. Houghton et au sien, décrit un dispositif particulier pour la préparation des organomagnésiens mixtes.

Le magnésium est placé dans une cartouche de Durieux, sorte de doigt de gant en pâte de cellulose pure. Cette cartouche est fixée à une mince tige de fer qui glisse à frottement doux à travers le bouchon du ballon à réaction. On pousse la tige, de l'extérieur, de façon que seule la partie inférieure de la cartouche — partie où se trouve le magnésium — soit baignée par la solution éthérée du dérivé halogéné mis en œuvre. Dans ces conditions, le magnésien se prépare comme d'ordinaire, mais la solution reste limpide, les impuretés du magnésium restant dans la cartouche avec le métal en excès.

La réaction terminée, on soulève, à l'aide de la tige de fer, la cartouche hors du liquide, et alors seulement on verse dans le ballon, avec une poire à brome, le liquide ou la solution qu'on veut faire réagir sur l'organo-magnésien.

Ce dispositif présente divers avantages qui seront décrits dans un prochain numéro du *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Sur un nouveau réactif général de la forme énolique : Le nitrate mercureux;

par M. Enrique V. ZAPPI.

(28.7.1931.)

1° Les corps qui possèdent des formes énoliques libres (-C(OH) : CH-) tels que l'acétylacétone, l'éther acétylacétique ou le malonate d'éthyle, ont une action réductrice sur les solutions de nitrate mercureux qui laissent déposer du mercure métallique, très finement divisé, avec une intensité qui paraît proportionnelle à la concentration des énols présents ;

2° Les substances qui possèdent les pseudo-formes imino-alcool (C(OH):NH-), thioimino-alcool (-C(SH):NH-), isonitriles (:C:NH), isocyano et isothiocyano (O : C : N- et S : C : N-), iso-nitro $\left(:C:N \leqslant^{OH}_{O}\right)$ réduisent aussi la solution de nitrate mercureux;

3° Une réduction semblable est observée aussi dans les corps qui contiennent des liaisons non saturées actives du type allylique (R-CH^{2}CH · CH ou R-CH^2-CH : CH-R ou acétylénique (R-CH ⋮ CH-R).

Dans un travail antérieur, où j'étudiais l'action du chlorure d'arsenic sur l'éther malonique sodé (1) j'avais noté que le malonate récupéré produisait une réduction de la solution de nitrate mercureux, en précipitant du mercure métallique.

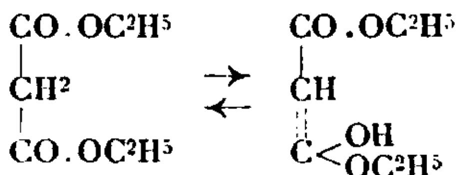
Cette réaction fut attribuée à la présence d'une arsine, mais des essais ultérieurs montrèrent qu'elle était une propriété constamment observable dans du malonate d'éthyle parfaitement pur.

Pour donner une explication de cette propriété réductrice inattendue de l'éther malonique je la supposais liée à une hydrolyse de l'éther suivie de la formation d'un malonate mercureux, que l'ébullition décomposerait avec précipitation de mercure métallique. Mais s'il en était ainsi, tous les éthers capables de produire des sels mercureux devraient présenter aussi des propriétés analogues, ce qui n'est pas le cas.

L'acétate d'éthyle ne donne pas de réduction; d'autres éthers aux propriétés réductrices bien connues, le formiate ou l'oxalate d'éthyle ne précipitent pas de mercure métallique des solutions de nitrate mercureux.

Par contre, l'acétyl-acétate d'éthyle produit immédiatement à froid un précipité grisâtre de mercure finement divisé. Cette réaction me fit attribuer la faible réduction observée avec le malonate d'éthyle à la petite quantité de forme énolique (0,01 0/0) qu'il

(1) ZAPPI, *An. Asoc. Quimica Argentina*, 1929, t. 17, p. 245.



contient d'après les recherches de Meyer (2) en équilibre avec la forme normale.

En soumettant à l'épreuve cette nouvelle hypothèse j'appris que d'autres substances, dont les formes énoliques sont parfaitement admises, telles que l'acétyl-acétone, l'éther cyanacétique, la phloroglucine, etc., ont une action réductrice très intense sur les solutions de nitrate mercureux.

Les substances qui ne contiennent pas d'énols à l'état libre ne produisent aucune réduction du nitrate mercureux. Les éthers communs, les acides libres et d'autres corps se comportent de même (voir la liste dans la partie expérimentale).

En étendant alors mes recherches à des substances possédant des hydrogènes mobiles, capables de subir la tautomérie céto-énolique, telles que les amides, l'urée, l'acide barbiturique, etc., aux isonitriles, iso-nitrodérivés, et en général à tous les corps qui possèdent des pseudo-formes, j'ai trouvé qu'ils réduisent tous la solution d'azotate mercureux.

Dans cette note je ne traiterai que l'aspect qualitatif des phénomènes observés, en laissant pour un autre mémoire son interprétation théorique.

Partie expérimentale.

Préparation de la solution de nitrate mercureux. — On peut utiliser une solution quelconque de nitrate mercureux, mais j'ai employé ordinairement celle préparée en suivant les indications du Codex ou de la Pharmacopée argentine, qui sont les suivantes :

On fait réagir dans une capsule de porcelaine 50 g. d'acide azotique ($d = 1,2$) sur 50 g. de mercure ; après 24 heures on sépare les cristaux formés et les dissout dans de l'eau distillée bouillie, additionnée de 10 0/0 d'acide azotique, à raison de 5 parties d'eau pour 1 partie de sel. La solution est conservée en présence d'une petite quantité de mercure.

Technique de l'essai. — La substance que l'on désire essayer est dissoute dans 4 à 5 fois son volume d'alcool éthylique et additionnée de son volume de la solution de nitrate mercureux.

Les corps qui contiennent des quantités notables de forme énolique libre produisent immédiatement un précipité grisâtre de mercure finement divisé. Dans les autres, ceux qui possèdent moins d'énols libres ou qui sont très diluées, la réduction ne s'observe qu'après un chauffage très court à l'ébullition, généralement moins de 30 secondes.

Quelquefois il se forme des précipités qui se redissolvent en chauffant et qui laissent alors déposer du mercure, tandis que dans d'autres cas ils se réduisent sans dissolution préalable.

(2) K. H. Meyer, *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 2865.

La réduction peut se produire aussi avec les substances solides, mais il est convenable de n'opérer que sur leurs dissolutions. Lorsque la substance n'est pas soluble dans l'alcool, on peut employer l'eau, les éthers éthylique ou amylique, l'éther du pétrole, la glycérine, le chloroforme, qui n'ont pas d'action sur le nitrate mercureux.

L'emploi de dissolvants qui ne se mêlent pas avec la solution du nitrate mercureux, est sans inconvénient, parce que la réduction s'observe très bien sur la surface qui sépare les 2 liquides et après quelques moments le mercure réduit se précipite au fond du tube.

Substances essayées. — Je donne la liste des substances essayées, en les groupant en 2 catégories suivant qu'elles ont ou non une action réductrice sur la solution de nitrate mercureux.

Dans chaque catégorie les composés sont classés par fonction chimique; pour les substantes actives on a signalé la forme énolique qui donne la propriété réductrice à tout le groupe.

Substances possédant une action réductrice sur le nitrate mercureux.

1° Substances réductrices possédant la forme énolique -C(OH):CH-

Ethers : Acétyl-acétate d'éthyle, malonate d'étbyle, cyanacétate d'éthyle, éthane-tétracarbonate d'éthyle (réduction faible), phényl-acétate d'éthyle.

Aldéhydes : Aldéhyde éthylique, paraldéhyde, acroléine, aldéhyde octylique, aldéhyde phényl-acétique, aldéhyde cinnamique, citral.

Cétones : Propanone, butanone, acétylacétone, acétophénone, cyclohexanone, acide lévulique.

Phénols : Phloroglucine, pyrocatéchine, hydroquinone, résorcine (à chaud), naphtols α et β, eugénol et iso-eugénol.

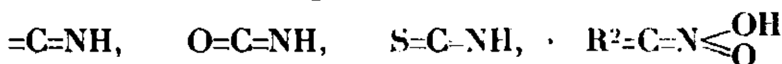
2° Substances réductrices possédant les formes énoliques :



-C(OH)=NH- ou -C(SH)=NH-

Amides, etc. : Formamide, acétamide (réduction faible), urée, éthyl-uréthane, acide barbiturique, théobromine, acide urique, diphényl-thiourée.

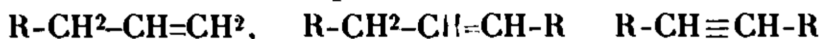
3° Substances réductrices possédant les formes actives :



=C=NH, O=C=NH, S=C=NH, $R^2=C=N\lessgtr^{OH}_{O}$

Acide cyanhydrique (3), acides iso-cyanique et sulfo-cyanique. Cyanamide; nitrométhaue. Iso-sulfocyanates d'allyle et de phényle.

4° Substances réductrices possédant les liaisons actives :



$R-CH^2-CH=CH^2$, $R-CH^2-CH=CH-R$ $R-CH\equiv CH-R$

(3) Le seul cas que j'ai trouvé mentionné dans la littérature, d'une réaction analogue à celle qui vient d'être décrite, se rapporte précisément à l'acide cyanhydrique. C'est un mémoire d'un pharmacien allemand FRANZ JAHN, intitulé « Observation sur le comportement du nitrate mercureux sur l'acide cyanhydrique et sur l'emploi de ce moyen pour évaluer la force d'un acide prussique » *Lieb. Ann.*, 1837, t. 21, p. 149. Il propose de peser le mercure précipité pour connaître la concentration de l'acide cyanhydrique.

Ethers : Acétate de géranyle, acétate de cinnamyle, cinnamate d'éthyle, heptine-carbonate de méthyle.
Aldéhydes : Acroléine, citral, aldéhyde cinnamique.
Acides : Acide oléique, acide linoléique.
Alcools : Alcool allylique, alcool cinnamique, terpinéols.
Hydrocarbures : Amylène, pinène, acétylène.
Dérivés halogénés : Chlorure et bromure d'allyle.

Substances qui se sont montrées sans action sur le nitrate mercureux.

Hydrocarbures : Ether du pétrole, hexane, benzol, naphtalène, anthracène, phénanthrène, acénaphtène, fluorène, diphényl-éthylène, diphényl-méthane.
Dérivés halogénés : Chloroforme, iodure d'éthyle, chlorure d'éthylène, trichloroéthylène, chlorobenzène, iodobenzène, chlorure de benzyle, trichlorure de benzyle, chlorure de triphényl-méthane.
Alcools : Alcools méthylique, éthylique, propylique, iso-propylique, iso-butylique, iso-amylique, amylique tertiaire, glycérine, alcool benzylique, pinacone, hydrate de terpine, anthranol, triphényl-carbinol.
Ethers oxydes : Ethers éthylique, amylique et diphénylique.
Aldéhydes : Aldéhyde formique, benzoïque et *o*-nitro-benzoïque.
Cétones : Benzophénone, anthraquinone, camphre.
Acides : Formique, acétique, oxalique, malonique, succinique (acide et anhydride), glutarique, lactique, malique, tartrique, maléique, fumarique, salicylique, cinnamique.
Ethers : Formiate d'éthyle, orthoformiate d'éthyle, acétate d'éthyle, monochloracétate d'éthyle, butyrate d'éthyle, oxalate d'éthyle, nitrate d'éthyle, salicylate de méthyle, acétate de benzyle.
Phénols : Phénol, *o*-nitrophénol, *o*-nitrophénate de sodium, acide picrique.
Amines et *corps divers :* Aniline, acétanilide; caféine; acétonitrile, dicyanure d'éthylène, iodure de cyanogène; cyanate d'argent; acétoxime; glucose, fructose.

Discussion des résultats.

Dans l'examen de la liste des substances essayées nous trouvons la confirmation que celles qui possèdent la constitution énolique –C(OH) : CH– ont une action réductrice sur les solutions de nitrate mercureux.

C'est ce qui se produit pour les éthers, les aldéhydes et les cétones, les phénols cités à la page 56, capables de se tautomériser, tandis que les substances dépourvues d'hydrogène mobile, telles que les aldéhydes formique et benzoïque ou la benzophénone, ne donnent pas de réduction.

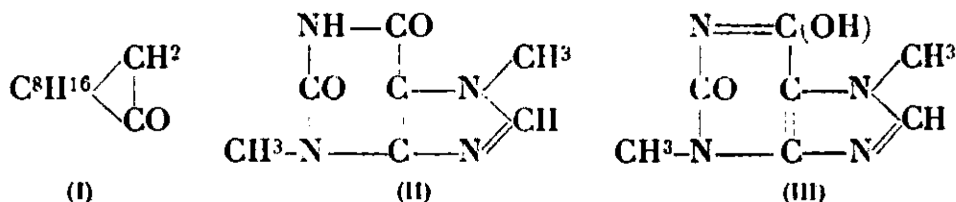
Seul le camphre fait exception, exception intéressante parce qu'elle confirme la règle. Le camphre possède dans sa molécule (1) la fonction -CO–CH^2–, énolisable, et devrait par conséquence réduire l'azotate mercureux, ce qui n'a pas lieu.

Or, les études de Bredt-Savelsberg (4) sur la tautomérie du

(4) Bredt-Savelsberg, *J. prakt. Chem.*, 1924, t. 107, p. 65.

camphre ont montré qu'il ne prend la forme énolique que lorsqu'il se trouve dissous dans l'éthylate de sodium ou en présence du réactif de Grignard, observation confirmée tout récemment, dans des cas analogues par MM. Grignard et Blanchon (5).

Bien d'autres substances examinées confirment l'action réductrice de la fonction énol sur le nitrate mercureux. Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, la théobromine (II) qui possède la forme énolique (III) réduit la solution de nitrate mercureux, tandis que la



caféine, dans laquelle le seul hydrogène mobile est remplacé par un CH^3 n'a plus d'action.

Je veux remarquer que la réduction est observée aussi dans des substances qui ont des pseudo-formes, isonitrile, isocyanates, dérivés isonitro, ainsi que dans celles qui possèdent des doubles liaisons du type allylique ou acétylénique, mais pas davantage dans les corps non saturés communs, tels que les acides fumarique ou maléique, le diphényléthylène, le phénanthrène ou l'acénaphtène, les nitriles, etc.

Il paraît possible que l'on puisse trouver une explication générale de toutes ces réactions en se basant sur le caractère non saturé et actif de la forme énolique et des pseudo-formes. C'est ce que je ferai ressortir dans une communication prochaine.

Comparaison avec d'autres réactifs de la forme énolique et sensibilité de la réaction. — Le seul réactif employé jusqu'à présent pour déceler la forme énolique a été le chlorure ferrique (6) dont la solution produit des colorations rouges, bleues ou violettes, quand elle se trouve en présence d'un énol.

Cette réaction ne constitue pas une preuve absolue de l'existence de la forme énolique, parce qu'elle est produite par des substances qui ne la possèdent pas, tandis que d'autres aux formes énoliques notoires ne donnent pas de coloration avec Cl^3Fe (7).

On peut ajouter qu'elle n'est caractéristique que pour quelques-unes des substances renfermant la fonction -C(OH) : CH-, l'acétone ou l'aldéhyde ou l'éther malonique ne la donnant pas.

Notre réaction du nitrate mercureux possède un caractère bien plus général que celle de Claisen et Wislicenus : elle est valable avec toutes les formes énoliques essayées, imino ou thioimmino-alcools, iso-nitriles, pseudo-acides, liaisons non saturées actives, c'est-à-dire les pseudo-formes, en général.

La réaction est très sensible puisqu'elle permet de révéler la

(5) Grignard et Blanchon, *Bull. Soc. chim.* 1931, t. **49**, p. 28.

(6) Claisen, *Ann. Chem.*, 1894, t. **281**, p. 340. — Wislicenus, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 769.

(7) Hans Meyer, *Analyse et détermination de la constitution des composés organiques*, 1re éd. française, Paris 1924, t. **2**, p. 626.

présence d'énois dans l'aldéhyde acétique qui selon Schou (8) ne contient que 1/15.000 de forme énolique on dans l'éther malonique qui n'en renferme que 1/10.000 selon K. H. Meyer (2).

Elle est observée encore bien distinctement avec des dilutions d'éther acétyl-acétique qni doivent contenir moins de 1/15.000 de forme énolique.

Nous étudions à présent la possibilité de doser les énols en utilisant cette réaction.

(Facultad de Quimica y Farmacia. La Plata, Argentina.)

N° 2. — Essais en vue de préparer les éthers-sels du glycérol et des acides aminés ainsi que les éthers mixtes d'acides aminés et d'acides gras. 1re partie; par M. WEIZMANN et L. HASKELBERG.

(8.9.1931.)

Nous avons préparé lés sels sodiques des amino-acides : $NH^2R.COONa$. En faisant réagir ces sels sur les halohydrines du glycérol nous avons obtenu les glycérides aminés $NH^2\text{-}R\text{-}COO\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH$ et les glycérides mixtes gras aminés tels que $NH^2\text{-}R\text{-}COO\text{-}CH^2\text{-}CHO(CO\text{-}C^{15}H^{31})\text{-}CH^2O.COC^{15}H^{31}$. Ces corps présentent des propriétés tout à fait inattendues en ce qui concerne leurs points de fusion et leurs solubilités.

Introduction.

Bien que l'existence des éthers du glycérol et des amino-acides n'ait pas été démontrée dans les cellules vivantes, leur préparation aurait un incontestable intérêt au point de vue bio-chimique (1).

Les éthers mixtes, où le glycérol serait éthérilié par des acides aminés et des acides gras, fourniraient des témoins intéressants pour l'étude des ferments décomposant les éthers-sels et permettraient de décider si ces ferments attaquent la fonction éther ou agisssent sur une autre partie de la molécule grasse.

Dans le premier cas, il doit être indifférent pour la décomposition des éthers que l'acide gras porte ou non un groupement aminé ; au contraire si l'activité de ces ferments était tournée vers l'attaque du radical gras, les estérases et les lipases devraient être sans action sur les radicaux d'amino-acides (2).

La troisième possibilité : attaque par le ferment du radical glycérol, doit être écartée puisque Willstätter et ses collaborateurs ont dû maintenir la distinction entre estérases (ferments des éthers-sels inférieurs du glycérol et des tributyrines) et lipases (ferments des glycérides supérieurs) malgré le manque de réactions nettement spécifiques ; or, il n'existerait pas deux catégories de ferments décomposant les éthers-sels, si l'attaque portait sur le radical glycérol.

(8) Schou, *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 1452.
(1) P. Brigl et Held, *Z. physiol. Ch.*, 1926, t. **152**, p. 238.
(2) E. Abderhalden, *Z. physiol. Ch.*, 1910, t. **65**, p. 53.

En dehors de cette importance dans la chimie des ferments, nous croyons que les glycérides des amino-acides auraient un intérêt pour le chimiste et le physico-chimiste.

La solubilité tout à fait inattendue de ces dérivés pose d'une manière très intéressante le problème de leur absorption par un organisme animal, surtout pour les éthers mixtes où on trouve des restes gras rendus solubles dans l'eau par le voisinage du groupement aminé.

Les premiers essais en vue d'obtenir, par voie de synthèse, des éthers-sels du glycérol et des acides aminés ont été tentés par E. Abderhalden et M. Guggenheim (3) qui ont effectué les essais suivants :

1° De la même façon que pour préparer des éthers des amino-acides et des alcools monovalents, ils ont fait agir un courant de gaz chlorhydrique anhydre sur un mélange, en proportions calculées, de glycérol et de glycocolle. La réaction espérée ne s'est pas produite.

2° Ils ont également échoué quand ils ont essayé de calquer une méthode sur celle de Grün (4), qui avait réussi à condenser les acides gras avec l'éther sulfurique du glycérol.

3° Aucun produit de condensation n'a non plus été isolé quand ils ont fait réagir les sels d'argent, tels que celui du glycocolle, sur les monohalohydrines du glycérol.

4° En chauffant le glycérol avec les chlorures des acides halogénés, ils ont obtenu des substances, qui, par introduction ultérieure d'un groupe amino, devaient, dans leur esprit, conduire aux éthers-sels aminés correspondants; c'est par ce procédé que Grün avait préparé l'$\alpha.\alpha'$-*bis* (bromo-isovaléryl)-glycérol.

Malheureusement, l'action de l'ammoniaque, tant liquide, qu'en solution aqueuse ou alcoolique, provoque une saponification avec mise en liberté d'amide de l'acide halogéné.

5° C'est sans plus de succès que fut tentée la condensation directe du glycérol avec les chlorures des acides aminés.

6° Supposant que la cause de ces insuccès résidait dans les solubilités défavorables du chlorure du glycocolle et des dérivés sodés du glycérol, ils espérèrent atteindre le but visé en faisant réagir le chlorure du glycocolle sur l'$\alpha.\alpha'$-dipalmitine; le résultat fut également négatif, bien que le bromure de bromoisovaléryle ait permis d'obtenir aisément, dans les mêmes conditions, l'$\alpha.\alpha'$-dipalmityl-β-bromo-isovalérylglycérol.

Les mêmes auteurs indiquent comme ayant été également infructueux un essai de condensation du diamino-1.3-propanol-2 de Gabriel (5) avec le chlorure de chloracétyle et le chlorure du glycocolle.

Par ailleurs, ils réussirent à obtenir un dérivé glycérinique de la

(3) E. Abderhalden et M. Guggenheim. *Z. physiol. Ch.*, 1910, t. **65**, p. 53

(4) A. Grün, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 2284 — A. Grün et P. Schacht. *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 1778; 1907, t. **40**, p. 1792.

(5) S. Gabriel, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 225.

tyrosiue, dérivé qui n'est d'ailleurs pas un éther-sel et où la tyrosine est liée par sa fonction phénolique (6).

R. Alpern et Ch. Weizmann (7) n'ont eu aucun succès en partant de la phtalimide potassique et des éthers dérivés du glycérol et d'acides halogénés ; malgré une abondante précipitation de chlorure de potassium, aucun éther ne put être isolé.

Pour terminer, nous signalons le travail de C. Maillard (8) qui, en chauffant les acides aminés avec le glycérol, jouant le rôle de déshydratant, a obtenu une série de produits de condensation parmi lesquels il existe, peut-être, des éthers instables des amino-acides.

Le premier résultat positif concernant la préparation des éthers glycériniques des acides aminés est dû à A. Fodor et M. Weizmann (9). Parmi les méthodes qu'ils essayèrent, celle qui se montra ia meilleure fut le chauffage du sel de sodium des amino-acides avec les chlorhydrines du glycérol, procédé connu comme méthode générale de préparation des éthers glycériniques. Malgré les difficultés de cristallisation, ils obtinrent l'éther de la leucine avec un mauvais rendement qu'ils attribuèrent à une alcoolyse pendant la recristallisation.



$$OH.CH^2-CH.OH-CH^2.OOC.CH(NH^2)CH^2.CH(CH^3)^2$$

Dans la partie expérimentale de ce travail nous décrivons les conditions dans lesquelles doivent être préparés les sels de sodium des amino-acides pour obtenir un meilleur rendement.

Nous n'insisterons pas sur les dérivés N-substitués des amino-acides préparés par Bondi (10) et nommés à tort par lui, lipopeptides, nous ferons simplement remarquer que ces corps sont, en ce qui concerne les solubilités, très voisins de ceux que nous avons obtenus.

Migration des acyles.

Pour la préparation des glycérides on a souvent employé les chlorhydrines de la glycérine et on pensait, par le choix d'une halo-hydrine convenable avoir toutes garanties au sujet de la structure du corps préparé.

Il n'en est rien et les expériences récentes montrent que cette manière de voir n'est pas justifiée, puisque des transpositions se produisent très facilement et détruisent toute sécurité relativement à la structure du corps obtenu (11).

Il en est de même si l'on part d'un glycéride halogéné dont on remplace l'halogène par un hydroxyle, un reste acide pouvant se

(6) E. Abderhalden et L. Baumann, *Z. physiol. Ch.*, 1911, t. **72**, p. 50; 1910, t. **65**, p. 59.

(7) R. Alpern et Ch. Weizmann, *Chem. Soc.*, 1911, t. **99**, p. 84.

(8) C. Maillard, *C. R.*, t. **153**, p. 1078-1080.

(9) A. Fodor et M. Weizmann, *Z. physiol. Ch.*, 1926, t. **154**, p. 290.

(10) S. Bondi, *Biochem. Z.*, 1909, t. **17**, p. 553; 1910, t. **23**, p. 499.

(11) Emil Fischer, *D. ch. G.*, 1919, t. **52**, p. 812. — E. Fischer, M. Bergmann et H. Barwind, *D. ch. G.*, 1926, t. **53**, p. 1589. — A. Fairbourne, *Chem. Soc.*, 1930, p. 369.

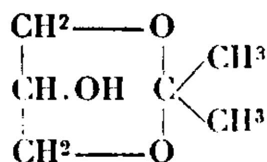
placer à l'endroit où l'on croyait introduire l'hydroxyle comme on l'avait remarqué dans le cas des phénols polyvalents (12).

A la suite de leurs travaux sur l'acylation partielle des polyalcools, E. Fischer et ses collaborateurs (13) ont réalisé une méthode de préparation des α-glycérides qui donne une plus grande certitude en ce qui concerne leur structure, leur matière première a été l'acétone-glycérol.

E. Fischer et M. Bergmann d'une part, Irvine, Mac Donald et Soutar (14) d'autre part, instituèrent une série d'expériences en vue d'établir sans contestation possible la structure de l'acétone-glycérol. Par une action ménagée de l'acide chlorhydrique on arrive à couper l'acétone-glycérol et l'éther obtenu ne peut être que le dérivé α puisque l'action de l'acétone conduit de nouveau à un dérivé acétonique, ce qui prouve, d'après E. Fischer, que les deux oxhydryles sont situés sur des carbones voisins.

C'est à E. Fischer (15) que l'on doit la démonstration d'une migration de ces acyles.

L'opinion de Fischer sur la constitution de l'acétone-glycérol n'a d'ailleurs pas été admise sans discussion et plusieurs auteurs ont affirmé que le dérivé acétonique était un dérivé (16) de formule :



Dans toutes ces questions de structure et de synthèse de glycérides, les travaux fondamentaux sont ceux de A. Grün et de ses collaborateurs (17).

A cause du phénomène de la migration des acyles, Grün est d'avis que toute synthèse de glycéride doit obligatoirement être suivie d'une vérification de la structure du corps obtenu. D'après lui le chemin le plus sûr pour arriver à la certitude est l'examen de certaines propriétés physiques, ce qui l'a amené à préparer des glycérides optiquement actifs, c'est-à-dire à constitution asymétrique.

Comme nous le voyons, la migration des groupes acyles se produit avec la plus grande facilité sous la seule action de petites quantités d'acide ou d'alcali; d'autre part, le contact de l'alcool suffit pour provoquer une alcoolyse ainsi que l'ont démontré Purie, Fodor, Marschall et plus tard E. Fischer.

(12) E. Fischer, M. Bergmann et Lipschitz, *D. ch. G.*, 1918, t. **51**, p. 45.

(13) E. Fischer et collaborateurs, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 226; 1916 t. **49**, p. 88 et 289; 1918, t. **51**, p. 298-321.

(14) Irvine, Mac-Donald et Soutar, *Chem. Soc.*, 1915, t. **107**, p. 337.

(15) E. Fischer, *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1622.

(16) C. Mannick et W. Broose, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 3156. — J. Boeseken et P. H. Hermans, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 3758

(17) A. Grün et collaborateurs, *Z. angew. Chem.*, 1912, t. **24**, p. 665; 1926, t. **40**, p. 1101. — A. Grün et collaborateurs, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 1778; 1909, t. **42**, p. 3750; 1912, t. **45**, p. 3691; 1921, t. **54**, p. 273.

Les modifications que subit un glycéride par fusion suivie de solidification et même par simple abandon montrent qu'un glycéride peut exister sous deux modifications qui diffèrent par leur point de fusion. Cette subtile isomérie a été observée en premier lieu par Grün et Schacht (18) qui l'ont nommée isomérie de coordination.

Les premiers glycérides optiquement actifs furent préparés par Abderhalden et Eichwald (19) en partant d'halohydrines, de la glycine et de l'amino-propylène glycol.

Plus tard, M. Bergmann (20) a obtenu des glycérides actifs à l'aide d'une matière première active par la méthode que nous avons exposée.

Les travaux de A. Grün et Limpacher (21) se différencient des précédents en ce que ces auteurs réussirent à dédoubler des glycérides synthétiques par l'intermédiaire du sel de brucine d'un éther sulfurique. La structure dissymétrique de ces dérivés est ainsi démontrée.

Partie théorique.

Pour la synthèse des glycérides des amino-acides, nous avons utilisé la méthode, déjà décrite, de A. Fodor et M. Weizmann. Le rendement étant faible dans le cas des glycérides contenant un reste de leuciue, nous nous sommes bornés au cas du glycocolle et de l'alanine.

La littérature ne contenant aucune indication relative à la préparation des sels de sodium des acides aminés (22), nous avons été dans l'obligation de mettre au point une méthode d'obtention de ces sels, qui est exposée au début de la partie expérimentale.

Les glycérides du glycocolle et de la d.l-alanine ont été préparés par l'action directe à 100° du sel de sodium correspondant sur l'α-monochlorhydrine; la réaction, alors très violente, est beaucoup moins brutale quand on met en œuvre l'α-monobromhydrine. Pour la purification, nous avons dû recourir à la méthode décrite pour la d.l-leucine : précipitation par l'éther de la solution alcoolique du mélange réactionnel.

Il nous a malheureusement été impossible de trouver un autre dissolvant que l'alcool dont l'action alcoolysante réduit considérablement le rendement.

Nous pensions obtenir un meilleur rendement dans la préparation de glycérides mixtes d'acides gras et d'acides aminés, corps d'un grand intérêt biochimique et dont nous voulions étudier les propriétés physiques. Il semblait important de déterminer quelle influence aurait l'introduction d'une fonction aminée sur la chaîne

(18) A. Grün et Schacht, *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 3691.

(19) E. Abderhalden et collaborateurs, *D. ch. G.*, 1914, t. 47, p. 2888 1915, t. 48, p. 1847.

(20) Bergmann, *Z. physiol. Ch.*, 1927, t. 137, p. 27-47.

(21) A. Grün et R. Limpacher, *D. Ch. G.*, 1927, t. 60, p. 255-266.

(22) Ce travail était déjà terminé, quand Voss et Guttman ont publié; une méthode de préparation des sels sodiques des acides aminés, *D. ch. G.*, 1930, p.1736.

grasse, c'est-à-dire la substitution d'un acide aminé à un acide gras. C'est ainsi que nous avons constaté que de tels triglycérides mixtes étaient assez solubles dans l'eau, alors que les triglycérides gras palmitiques ou stéariques sont les types les plus nets de corps insolubles dans l'eau.

Il n'est pas sans intérêt de noter que l'introduction d'un groupe aminé modifie complètement les solubilités des glycérides dans les solvants organiques. Ainsi l'éther et la ligroïne sont de bons solvants de corps gras. Si un reste aminé est substitué à un reste gras, les solubilités dans ces milieux disparaissent : l'éther et le chloroforme ne dissolvent que peu ou point les amino-glycérides qui sont complètement insolubles dans la ligroïne et l'acétate d'éthyle.

Comme nous l'avons dit, la solubilité dans l'eau est fortement influencée par la présence d'un reste d'amino-acide; les acides aminés sont plus ou moins solubles dans l'eau et insolubles dans le chloroforme, l'éther et l'acétate d'éthyle; il en est de même pour les glycérides contenant à la fois des radicaux gras et des radicaux aminés. Les alcools constituent une exception : nos glycérides sont aisément solubles dans le méthanol, un peu plus difficilement dans l'éthanol.

On peut résumer ces observations en disant que dans les solubilités des glycérides contenant un reste d'amino-acide, l'influence du groupement aminé est nettement prédominante, tandis que les autres groupes ne jouent qu'un rôle beaucoup plus effacé.

Ainsi qu'il résulte de nos observations, la présence d'un groupe aminé a encore cet effet inattendu de provoquer une élévation considérable du point de fusion.

Comme il a d'ailleurs été fréquemment observé dans la chimie des corps gras, il convient de remarquer que le point de fusion n'est jamais précis.

La détermination de l'alcalinité des solutions aqueuses permet de constater que cette alcalinité diminue considérablement quand on passe par exemple du glycylglycérol à un éther mixte tel que le dipalmitylglycylglycérol; le premier a une réaction franchement alcaline au tournesol, tandis que cette réaction est beaucoup plus faible pour le second. Cet affaiblissement doit être nécessairement attribué à l'influence des radicaux gras.

Un autre fait que nous croyons utile de souligner est la séparation de ces glycérides à l'état de gels lorsqu'on refroidit leurs solutions aqueuses ou alcooliques. Leur consistance rappelle alors celle des savons quand ils précipitent dans les mêmes conditions. La stabilité de ces gels est d'ailleurs comparable à celle de savons, ils peuvent subsister longtemps dans cet état sans qu'on puisse constater de changement appréciable. Nous laissons à des chercheurs spécialisés le soin de préciser s'il s'agit d'un gel ou d'un pseudo-gel

Les glycérides mixtes amino-gras solides possèdent une structure microcristalline. Sous le microscope, on peut observer des formes incomplètes et des agrégats cristallins. Il est vraisemblable que ces corps possèdent une grande tendance à prendre l'état colloïdal

comme le montre leur précipitation à l'état de gel à partir, soit de solutions aqueuses, soit de solutions alcooliques concentrées.

Par contre, les glycérides des amino-acides, très solubles dans l'eau ne se séparent pas de leurs solutions par refroidissement.

Pour déterminer la composition et la structure des corps obtenus, nous nous sommes basés sur l'analyse, et les propriétés chimiques.

Lors de la préparation des glycérides mixtes nous nous sommes servis d'α-iodhydrine vendue par la firme Meister Lucius (Hoechst) sous le nom d'« Alival ».

Les essais entrepris avec la chlorhydrine sont restés infructueux, la réactivité de ce corps étant beaucoup plus faible que celle de l'α-iodhydrine.

Les radicaux gras ont ensuite été introduits en faisant agir les chlorures d'acides correspondants en présence de pyridine ou de quinoléine. Pour les purifier nous avons reprécipité les α-iodhydrine de la dipalmitine et α-iodhydrine de la distéarine par addition d'alcool méthylique à une solution éthérée froide jusqu'à apparition d'un louche.

La constitution de l'α-iodhydrine de la distéarine fut établie en comparant ses propriétés avec celles qu'indique E. Fischer. L'α-iodhydrine de la dipalmitine, inconnue jusqu'à ce jour, figure à ce titre dans la partie expérimentale. Elle fond à 43°,5, elle est soluble dans les alcools, insoluble dans l'eau.

Les glycérides mixtes gras aminés ont été obtenus en faisant réagir à sec le sel de sodium de l'acide aminé choisi sur une α-iodhydrine diacylée, en chauffant à 150-160°. La purification est réalisée en traitant la masse obtenue par l'éther ou le benzène qui dissolvent les produits secondaires. La solution contient un corps cristallisé contenant de l'azote qui prend sans doute naissance par suite d'une décomposition de l'éther mixte préalablement formé. Ce corps n'a pas été étudié.

Nous croyons pouvoir expliquer par la présence d'isomères le fait que les résultats analytiques sont exacts alors que les points de fusion sont peu précis.

Bien que la méthode employée suffise à montrer l'existence d'une liaison éther-sel entre le glycérol et les amino-acides, ce fait doit être confirmé par d'autres observations.

En premier lieu, la réaction alcaline des solutions aqueuses montre la présence d'un groupe aminé libre.

Le tricétohydrindène (ninhydrine) donne avec les amino-acides à carboxyle libre une coloration bleue qui est également obtenue avec les glycérides aminés après ébullition avec de l'eau : ce qui montre que leur saponification est relativement facile. Cette réaction colorée n'est pas obtenue immédiatement avec les glycérides mixtes gras-aminés, ce qui démontre que ces corps sont plus stables dans les mêmes conditions.

La coupure des restes aminés est facile en présence d'un acide dilué; il se produit en même temps une séparation partielle des acides gras. La liqueur obtenue, neutralisée et filtrée, donne facilement une forte coloration avec la ninhydrine. Pour réaliser aisément la décomposition en acide aminé et diglycéride on fait agir un

courant de gaz chlorhydrique sur une suspension du corps dans l'éther : de la solution éthérée on peut extraire le diglycéride et le précipité est constitué par le chlorhydrate de l'acide aminé.

Cette saponification aisée est une nouvelle preuve de l'existence d'une liaison éther-sel entre l'amino-acide et le glycérol.

Il faut probablement attribuer au caractère basique de ces corps leur propriété de donner avec le nitrate d'argent des précipités volumineux, solubles dans l'acide nitrique.

Nous avons fait remarquer que, depuis les travaux de Grün il est difficile d'accepter aucune affirmation de structure basée seulement sur la voie suivie lors de la synthèse et, seule, la possibilité d'un dédoublement en antipodes optiques est susceptible de mettre hors de toute possibilité de contestation. la structure d'un glycéride; malheureusement cette méthode n'est pas applicable pour les corps que nous avons préparés, puisqu'à l'exception des dérivés du glycocolle, ils contiennent un carbone asymétrique et sont dédoublables, quelle que soit la position des résidus gras sur le radical glycérinique.

Il est possible que les résidus aminés, à cause de leur extension spatiale différente, modifient les capacités de migration, mais, par contre, nos glycérides sont obtenus à l'état de fusion et à une température élevée, conditions qui sont, peut-être, susceptibles de faciliter les migrations.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Sels de sodium des acides aminés.

Les sels de sodium des acides aminés que nous avons préparés et utilisés n'étaient pas décrits dans la littérature et aucun renseignement n'avait été donné pour leur préparation.

Nous les avons obtenus de la manière suivante : Un léger excès d'amino-acide finement pulvérisé et soigneusement séché est introduit dans une solution à 3 0/0 d'alcoolate de sodium et agité 10 heures à la température ordinaire.

Après filtration, l'alcool est évaporé à sec, dans le vide. Pendant l'agitation, on peut remarquer un faible dégagement d'ammoniac. Le sel de sodium est alors finement pulvérisé et employé immédiatement pour la condensation avec les halohydrines.

α-Iodhydrine de la dipalmitine ($C^{35}H^{67}O^{4}I$).



$CH^2(OCO.C^{15}H^{31})\text{-}CH(OCO.C^{15}H^{31})\text{-}CH^2I$

Préparation. — On mélange lentement à froid, 10 gr. d'α-iodhydrine (1/10 de molécule) dissous dans 13gr,8 de pyridine (1/5 de molécule) avec une solution de 58 gr. de chlorure de palmityle (1/5 de molécule) dans 80 gr. de chloroforme sec.

Le mélange, rouge brunâtre, est abandonné 48 heures à la température du laboratoire ; il est ensuite dilué avec 100 gr. de chloroforme, lavé deux fois au bicarbonate de sodium et à l'eau glacée.

La solution est séchée à l'aide de sulfate de sodium calciné.

Le chloroforme est évaporé lentement et l'α-iodhydrine de la

dipalmitine se sépare sous forme d'une croûte cristalline jaune clair. que l'on reprend à l'éther.

La solution est agitée avec un peu de noir animal, filtrée et additionnée d'alcool méthylique jusqu'à léger trouble. Par refroidissement il se sépare des cristaux. Rendement 51 à 52 gr. soit environ 80 0/0.

Analyses. — I. Subst., $0^{gr},2146$; CO^2, $0^{gr},4888$; H^2O, $0^{gr},2371$. — Trouvé : C 0/0, 62,02; H 0/0, 10,04. Calculé pour $C^{35}H^{67}O^4I$: C 0/0, 61,82; H 0/0, 9,95.
II. *Dosage d'iode* : Trouvé : 18,65. — Calculé : 18,7.

Pour l'analyse, le produit, après cristallisation dans l'éther et l'alcool méthylique, est séché sur l'anhydride phosphorique dans un dessiccateur à vide.

Propriétés chimiques. — Cristaux analogues à ceux des graisses F. 43°6 (non corrigé). Très soluble dans l'éther, le benzène, l'éther de pétrole, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone; peu soluble dans les alcools, insoluble dans l'eau.





On mélange intimement dans une capsule de porcelaine $9^{gr},8$ de sel sodique du glycocolle avec 11 gr. d'α-mono-chlorhydrine (obtenue à partir de l'épichlorhydrine) ce qui provoque un échauffement spontané. Pour déterminer la réaction, le mélange est chauffé une heure au bain-marie, en élevant très lentement la température, la réaction étant dans ces conditions d'une extrême violence et s'amorçant très brutalement. Le produit est repris par 200 gr. d'alcool méthylique bouillant; la solution est filtrée pour séparer le chlorure de sodium et le glycocolle non attaqué.

La majeure partie de l'alcool est chassée dans le vide; il se sépare, à ce moment, un peu de chlorure de sodium. On filtre de nouveau et ajoute de l'éther absolu en agitant: il se précipite des flocons et une masse visqueuse. Le précipité est de nouveau dissous dans l'alcool méthylique; la solution, chauffée avec un peu de noir animal est fortement refroidie; il se sépare encore un peu de chlorure de sodium; on filtre et précipite par l'éther.

Ce traitement doit être répété 6 ou 7 fois pour que l'épreuve au nitrate d'argent soit négative.

Finalement, on décante la majeure partie du mélange d'alcool méthylique et d'éther, filtre le reste rapidement et lave la masse amorphe avec un peu d'éther de pétrole (Eb. 28-30°). Rendement 16 à 21 0/0.

Le corps séché sur l'anhydride phosphorique dans un dessiccateur à vide a donné à l'analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Subst., $0^{gr},2012$; ClH $n/10$, $10^{cm^3},58$, soit N 0/0, 9,42. — Calculé pour $C^5H^{11}O^4N$: N 0/0, 9,39.

Propriétés. — L'éther glycocollique du glycérol est une substance amorphe, incolore, extrêmement soluble dans l'eau. Sa sensibilité

envers l'eau est très grande : au bout d'une ou deux minutes seulement la substance se transforme en une masse jaunâtre visqueuse. La solution aqueuse est fortement alcaline et après 3 ou 4 minutes de chauffage donne une réaction positive avec la ninhydrine.

Cet éther est facilement soluble dans l'alcool méthylique et le glycérol; très peu soluble dans les alcools éthylique et amylique et la pyridine; insoluble dans le chloroforme, l'éther, le tétrachlorure de carbone et l'éther acétique.

Le titrage à l'aide des acides n'est pas possible. Point de fusion : 40° visqueux ; 65° jaune sirupeux; 102° à demi fondu ; 160-170° à peu près fondu (trouble) ; 250-250° décomposition.

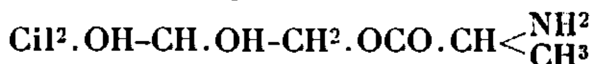
Remarques. — Des influences défavorables abaissent considérablement le rendement lors des purifications (16 à 24 0/0 en produit pur). Nous avons observé que l'alcool provoque, d'ailleurs d'une manière moins importante que l'eau, une décomposition et qu'il se produit une plus ou moins forte alcoolyse : ceci explique que la synthèse de cet éther en milieu alcoolique ne permet d'en isoler que de petites quantités, bien que la précipitation de chlorure de sodium soit quantitative. L'emploi d'alcools lourds ne conduit pas non plus au résultat.

La difficulté d'obtenir un produit exempt de chlorure de sodium a amené à essayer d'autres méthodes.

Au lieu de l'α-chlorhydrine, nous avons utilisé l'α-iodhydrine, la séparation de l'iodure de sodium pouvant se faire au moyen de l'alcool absolu où l'éther glycocollique est très peu soluble. Il est intéressant de remarquer que le dérivé iodé réagit beaucoup plus difficilement que le composé chloré, aussi avons-nous dû abandonner cette méthode.

L'action de l'amidure de sodium sur l'éther chloracétique de la glycérine ne nous a pas donné le résultat espéré et conduit aux produits dimères.

d.l-Alanylglycérol ($C^6H^{13}O^4N$)



$$CH^2.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OCO.CH<^{NH^2}_{CH^3}$$

Préparation. — On chauffe au bain-marie, pendant trois heures, 11 gr. d'α-chlorhydrine (1/10 de molécule) avec 10 gr. du sel de sodium de l'alanine. Le produit de la réaction est dissous dans l'alcool méthylique et le chlorure de sodium séparé par filtration. On chasse le méthanol dans le vide, reprend par le même solvant, chauffe avec un peu de noir animal et filtre pour éliminer une nouvelle quantité de chlorure de sodium. Le traitement doit être répété 3 ou 4 fois pour obtenir un produit exempt de chlorure de sodium. La solution est additionnée d'alcool éthylique jusqu'à trouble et abandonnée jusqu'à évaporation presque complète du solvant; on filtre alors et lave à l'alcool méthylique. Rendement 24 à 28 0/0.

Analyse. — (Le produit est purifié de la même manière et séché dans le vide sur anhydride phosphorique).

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Subst., 0gr,2418; ClH n/10 14cm3,88, soit N 0/0, 8,61. — Calculé pour $C^6H^{13}O^4N$: N 0/0, 8,59 0/0.

Propriétés. — Cristaux blancs F. 219°; très solubles dans l'eau

et l'alcool méthylique; très difficilemant solubles dans l'alcool éthylique et la pyridine: pratiquement insolubles dans les autres solvants.

Réaction fortement alcaline.

α-Glycyl-dipalmitine ($C^{37}H^{71}O^{6}N$).



$CH^2(OCO.C^{15}H^{31})-CH.(OCO.C^{15}H^{31})-CH^2.OCO.CH^2.NH^2$

On triture 13gr,5 (1/50 de molécule) d'α-iodhydrine de la dipalmitine avec 2 gr. de sel sodique du glycocolle séché et finement pulvérisé et on chauffe 3 heures, au bain d'huile, à 150-160°.

Le produit de la réaction est pulvérisé, chauffé avec de l'éther de pétrole, pour séparer l'α-iodhydrine de la dipalmitine non attaquée, et filtré. On reprend le résidu à l'alcool éthylique, sépare par filtration des traces de glycocolle et refroidit fortement : il se sépare des cristaux, l'iodure de sodium restant dans les eaux-mères. Le produit, après recristallisation dans l'alcool, est exempt d'iodure de sodium. Rendement 46 0/0.

Analyses. — I. Subst., 0gr,2321; CO^2, 0gr,5957; H^2O, 0gr,2356. — Trouvé : C0/0, 69,72; H0/0, 11,24. — Calculé : C0/0, 70,98; H 0/0, 11,44.

II. *Dosage d'azote* (Kjeldahl).—Subst., 0gr,4321; ClH *n*/20, 14cm3,19; N 0/0. — Trouvé : 2,29. — Calculé pour $C^{37}H^{71}O^{6}N$: N 0/0, 2,24.

Propriétés. — Cristaux blancs, d'aspect gras F. 215°. soluble dans l'eau avec un trouble laiteux et dans l'acide acétique; très soluble dans le méthanol à chaud, plus difficilement dans l'éthanol; peu soluble dans les autres solvants.

Après une longue ébullition avec l'eau, l'α-glycyldipalmitylglycérol donne la coloration bleue avec la ninhydrine. Avec le nitrate d'argent on obtient un précipité floconneux soluble dans l'acide nitrique.

α-Glycyldistéarine ($C^{41}H^{79}O^{6}N$).



$CH^2(OCO.C^{17}H^{35})-CH.(OCO.C^{17}H^{35})-CH^2.OCO.CH^2.NH^2$

Préparation. — On fond au bain d'huile, à 150-160°, un mélange de 14gr,7 d'α-iodhydrine de la distéarine (1/50 de molécule) avec 2 gr. de sel de sodium du glycocolle. Le produit de la réaction est pulvérisé, dissous à chaud dans l'alcool absolu, et filtré rapidement. Par refroidissement, il précipite des cristaux qu'on essore, lave à l'éther et fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool absolu pour séparer l'iodure de sodium qui reste dans les eaux-mères.

Analyse. — (Le corps est préalablement séché dans le vide sur anhydride phosphorique).

I. — Subst., 0gr,2234; CO^2, 0gr,5914; H^2O 0gr,2438. — Trouvé : C0/0, 72,22; H 0/0, 12,13. — Calculé : C 0/0, 72,19; H 0/0, 11,68.

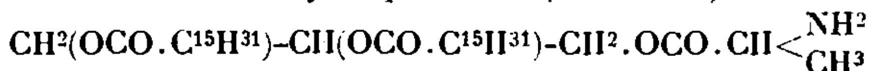
II. — *Dosage d'azote* (d'après Kjeldahl) 0gr,3281 de substance correspondent à 10cm3,98 d'acide *n*/20, soit 2,04 0/0. — Calculé pour $C^{41}H^{79}O^{6}N$: 2,06 0/0.

Propriétés. — Cristaux blancs F. 170° (suintent à 122). Facilement soluble dans le méthanol; soluble à chaud dans l'alcool; insoluble dans le benzène, la ligroïne et l'acétone; donne dans l'eau un trouble laiteux.

Avec la nitrate d'argent il se produit un précipité blanc, floconneux, soluble dans l'acide nitrique.

On obtient après un chauffage prolongé avec l'eau, la réaction de la ninhydrine.

α-d.l-Alanyl-dipalmitine ($C^{38}H^{73}O^{6}N$).



$$CH^2(OCO.C^{15}H^{31})\text{-}CH(OCO.C^{15}H^{31})\text{-}CH^2.OCO.CH<^{NH^2}_{CH^3}$$

Préparation. — On fond ensemble au bain d'huile, à 150-160°, 13gr,5 d'α-iodhydrine de la dipalmitine avec 2 gr. de sel de sodium de l'alanine, préalablement séché et pulvérisé. Le produit de réaction est lavé à la ligroïne. Le résidu est, après filtration, repris par l'alcool éthylique bouillant et rapidement filtré. Par refroidissement, il se sépare des cristaux qui sont lavés avec un peu d'éther et qu'on fait recristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

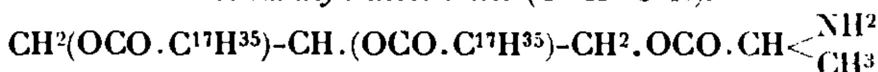
Rendement 36 0/0.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2112 ; CO^2, 0gr,5562; H^2O, 0gr,2007. — Calculé C 0/0, 71,46; H 0/0, 11,5. — Trouvé : C 0/0, 69,12 ; H 0/0, 10,56.

II. *Dosage de l'azote* (d'après Kjeldahl), 0gr,4128 de substance correspondent à 12cm³ d'acide n/20. Soit N 0/0 2.14. — Calculé pour $C^{38}H^{73}O^{6}N$: 2,18.

Propriétés. — Cristaux blancs F. 216°, solubles dans le méthanol et dans l'éthanol à chaud; ils se dissolvent dans l'eau chaude, en donnant une solution d'aspect laiteux; mais sont pratiquement insolubles dans les autres solvants. Avec le nitrate d'argent, on obtient un précipité floconneux, soluble dans l'acide nitrique. Après saponification par l'acide chlorhydrique dilué et chauffage, on obtient une coloration bleue par addition d'hydrate de tricétohydrindène (réaction de la ninhydrine).

α.d.l-Alanyl-distéarine ($C^{42}H^{81}O^{6}N$).



$$CH^2(OCO.C^{17}H^{35})\text{-}CH.(OCO.C^{17}H^{35})\text{-}CH^2.OCO.CH<^{NH^2}_{CH^3}$$

Préparation. — On chauffe pendant 3 heures, à 150-160°, au bain d'huile, un mélange de 14gr,5 d'α-iodhydrine de la distéarine (1/50 de molécule) avec 2gr,2 de sel sodique de l'alanine.

Le mélange cristallise spontanément à 120°. Le produit de la réaction est repris par 25 cm³ de ligroïne et filtré. Par refroidissement, il se sépare des cristaux, ayant l'aspect d'un gel, qui sont filtrés et lavés avec un peu d'éther. Le mélange éther-ligroïne permet de séparer l'iodo-distéarine non attaquée.

Rendement 34 0/0.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2811; CO^2, 0gr,7333; H^2O, 0gr,2987. — Trouvé : C 0/0, 71,15; H 0/0, 11,81. — Calculé : C 0/0, 72,46; H 0/0, 11,73.

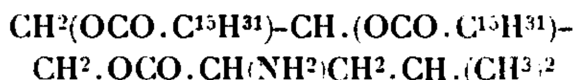
II. *Dosage de l'azote* (Kjeldahl). — Subst., 0gr,4317; ClH n/20 : 12cm³,2. — Trouvé : N 0/0, 1,98. — Calculé pour $C^{42}H^{81}O^{6}N$: N 0/0, 2,01.

Propriétés. — Cristaux blancs dont la forme varie avec le solvant et le mode de séparation; F. 223°.

Facilement soluble dans le méthanol et dans l'éthanol chaud; difficilement soluble dans les autres solvants; donne une solution

aqueuse faiblement alcaline. Après chauffage prolongé en présence de l'eau, on observe la réaction de la ninhydrine. On obtient avec le nitrate d'argent, un précipité blanc floconneux, soluble dans l'acide nitrique.

α.d.l-Leucyl-dipalmitine ($C^{41}H^{79}O^{6}N$).



Préparation. — On chauffe au bain d'huile, à 150-160°, pendant 4 heures, 12gr,5 (1/50 de molécule) d'α-iododipalmitylglycérol avec 2 gr. de sel sodique de leucine, complètement sec.

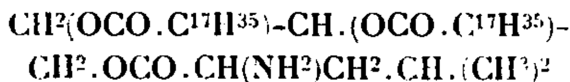
Le produit fondu est repris par l'alcool absolu, on filtre pour séparer la leucine non attaquée. Après avoir chassé l'alcool dans le vide, on dissout le résidu dans le chloroforme chaud. Cette solution fortement refroidie, laisse déposer une bouillie cristalline; la liqueur-mère contient un corps azoté. Les cristaux sont soigneusement séparés, additionnés de 0gr,5 de sel sodique de leucine et chauffés 3 heures au bain-marie. La solution trouble est filtrée et refroidie. On filtre de nouveau, dissout les cristaux dans l'alcool éthylique et refroidit. Après plusieurs recristallisations, le produit est lavé avec un peu d'éther sec; on obtient ainsi, avec un rendement de 32 0/0 un corps exempt d'iode.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2021; CO^2 0gr,5274; H^2O, 0gr,2164. — Trouvé : C 0/0, 71,86; H 0/0, 11,90. — Calculé : C 0/0, 72,17; H 0/0, 11,82.

II. *Dosage d'azote* (d'après Kjeldahl), 0gr,4101 correspondent à 11cm³,62 d'acide $n/20$. Soit 2,01 0/0, d'azote — Calculé pour $C^{41}H^{79}O^{6}N$: 2,05,

Propriétés. — Agrégats blancs F. 218°; facilement soluble dans l'alcool méthylique; plus difficilement dans l'alcool éthylique. La solution aqueuse est trouble à chaud et laisse déposer à froid une masse gélatineuse. Le produit pur est peu soluble dans l'éther et le chloroforme. Le nitrate d'argent provoque la formation d'un précipité blanc.

α.d.l-Leucyl-distéarine ($C^{45}H^{87}O^{6}N$).



Préparation. — On chauffe pendant 3 heures, au bain d'huile, à 150-160°, 14gr,8 d'α-iodhydrine de la distéarine avec 3 gr. de sel sodique de leucine, bien séché et finement pulvérisé. La masse fondue est dissoute dans le chloroforme sec et filtrée ; on sépare de cette façon l'iodure de sodium et le sel de leucine non entré en réaction. Par refroidissement énergique on peut séparer des cristaux brunâtres qui sont repris par un peu d'alcool absolu et chauffés avec du noir animal. Après filtration on obtient des cristaux qui sont cristallisés de la même manière et finement lavés à l'éther sec, on arrive ainsi, avec un rendement de 42 0/0, à un produit exempt d'iode.

Nous attribuons l'inconstance du point de fusion en dépit de

l'exactitude des valeurs analytiques à l'existence de plusieurs isomères.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2413; CO^2 0gr,6373; H^2O, 0gr,2608. Trouvé : C 0/0, 72,04; H 0/0, 11,88. — Calculé : C 0/0, 73,21; H 0/0, 11,88.

II. *Dosage d'azote* (Kjeldahl), 0gr,4826 de substances correspondent à 13cm³,18 d'acide $n/20$, ce qui correspond à 1,90 0/0 d'azote. — Calculé pour $C^{45}H^{87}O^6N$: N0/0 1,09.

Propriétés. — Ecailles blanches nacrées ; F. 150°; facilement soluble dans le méthanol et dans l'alcool chaud. Contrairement au produit pur, le produit impur se dissout facilement dans l'eau chaude avec un léger trouble. La solution aqueuse précipite par le nitrate d'argent. Les cristaux ont une réaction alcaline.

(Université hébraïque de Jérusalem,
Laboratoire de Chimie biologique.)

N° 3. — Machine à préparer des membranes; par G. FLORENCE.

(8.9.1931.)

La préparation, au laboratoire, de membranes artificielles en collodion cellulosique est, pour une personne peu habituée à cette manipulation, une opération assez délicate et il est, pour ainsi dire, impossible de préparer, à plusieurs jours d'intervalle, des membranes qui soient toujours semblables à elles-mêmes.

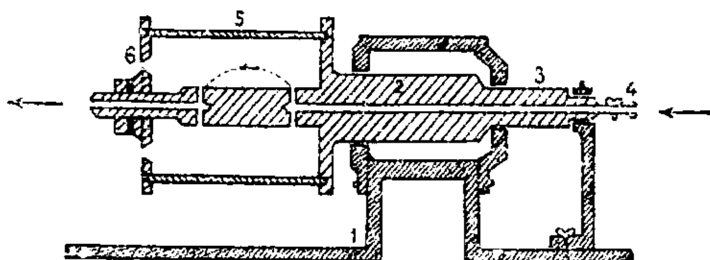
Leur perméabilité est en effet, sous la dépendance de certains facteurs, auxquels on ne peut fixer, dans les conditions habituelles de l'expérience, une constance rigoureuse.

On sait que la technique généralement suivie, consiste à couler sur une surface plane une certaine quantité de collodion et à laisser évaporer à la température ordinaire. Or la perméabilité de la membrane ainsi préparée étant fonction de la coagulation du collodion au moyen de l'eau, le degré d'évaporation du mélange éthéro-alcoolique précédant cette coagulation, intervient d'une façon importante.

De plus, Zsigmondy, Duclaux et Bachmann ont montré que l'humidité de l'atmosphère dans laquelle est fabriquée la membrane joue aussi un rôle très grand dans la perméabilité. L'expérience a, en effet, prouvé que plus le degré d'humidité de la pièce dans laquelle se fait la membrane est faible, plus la perméabilité est petite; au contraire, plus cette humidité est importante, plus la porosité de la membrane est élevée. On a donc intérêt à opérer dans un système clos, dont on peut, par avance, régler l'état hygrométrique.

Enfin la technique précédente ne peut donner aucune garantie quant à l'épaisseur de la membrane obtenue, étant donnée la difficulté d'un étalement régulier et toujours semblable à lui-même. Ces faits avaient été signalés par Bjerrum et Manegold qui avaient employé un dispositif très ingénieux donnant des cylindres de collodion parfaitement réguliers.

Poursuivant une étude systématique de certains phénomènes de membranes et pour nous mettre à l'abri des causes d'erreur précédemment signalées, nous avons été amené à construire l'appareil ci-contre qui nous a donné toute satisfaction (1).



Il consiste essentiellement en un cylindre en bronze (5) argenté parfaitement poli, de 15 cm³ de long, sur 11 cm³ de diamètre. Ce cylindre se fixe sur un arbre creux (2) reposant sur un double roulement à billes. Le tout repose sur un solide bâti en fonte (1). Un serre-joint en feutre permet d'introduire en pleine marche par un robinet fixe (4), un courant d'air sec ou humide, de la vapeur d'eau ou un gaz quelconque.

L'appareil est actionné par un moteur d'un cheval, dont la poulie variable permet d'imprimer des vitesses différentes.

Le maniement en est très simple. Après avoir introduit par un des orifices latéraux, (6) dans le cyliudre, une certaine quantité de collodion, l'appareil est mis en marche. Au bout d'un temps déterminé, on envoie, grâce à une soufflerie, un courant d'air sec ou humide dans la lumière du cylindre. Lorsque l'évaporation de l'éther est jugée suffisante, on arrête la machine et l'on plonge le cylindre dans de l'eau. La membrane se détache facilement, parfaitement régulière et plate. On obtient ainsi des membranes toujours semblables à elles-mêmes, d'épaisseur rigoureusement égale, épaisseur que l'on peut graduer soit par la composition du collodion introduit, soit par sa quantité. De plus, l'opération se faisant en système clos, on peut à volonté varier les facteurs d'humidité et de temps d'évaporation si important dans les propriétés physiques des membranes obtenues.

Enfin, nous nous proposons d'étudier systématiquement l'influence de la force centrifuge sur la porosité dans la membrane. L'appareil est construit pour pouvoir tourner à 20.000 tours. Il nous semble devoir être intéressant de savoir si les propriétés de la membrane peuvent être influencées par les rotations différentes qu'elles subissent au moment de leur fabrication.

(Travail du Laboratoire de Chimie biologique
de la Faculté de Médecine de Lyon.)

(1) Tous nos remerciements vont à M. Georges Robatel, Ingénieur à la Société de Construction mécaniqne Robatel et Buffaud de Lyon, qui a bien voulu, très gracieusement, se charger de la construction de cette machine, et en a assuré une exécution mécanique parfaite.

N° 4. — L'hydrogénation du rubrène. Deux dihydrorubrènes stéréoisomériques, $C^{42}H^{30}$; par MM. Charles DUFRAISSE, Bunkichi MASUMOTO et Raymond BURET.

(18.9.1931.)

Le rubrène, $C^{42}H^{28}$, a été hydrogéné de diverses manières, en vue de réaliser une scission hydrogénante.

L'acide iodhydrique avait fourni antérieurement un isomère incolore du rubrène, le pseudorubrène; il est démontré que, dans la même réaction, il se produit, en outre, deux dihydrures, $C^{42}H^{30}$, ce qui explique la libération toujours constatée d'iode.

La formule des deux nouveaux hydrocarbures est établie : ils proviennent de l'addition 1-4 de deux atomes d'hydrogène. Ils sont diastéréoisomères.

L'isomère fondant à 250° se transforme en l'isomère fondant à 231°, par chauffage avec l'amylate de sodium.

L'hydrogénation du rubrène a été effectuée ensuite par l'intermédiaire du dérivé sodé (traitement par l'eau), puis par l'action du sodium sur la solution amylique : les deux mêmes hydrures se forment avec d'autres corps, fondant respectivement à 214°, 241° et 307° et dont l'étude est en cours.

Il n'a pas été observé de scission.

L'hydrogénation du rubrène a été entreprise en vue de confirmer par une scission hydrogénante la constitution qui lui a été attribuée.

On sait que nos premières tentatives, avec l'acide iodhydrique (1), ont abouti à un résultat singulier : la réaction, très vive, paraissait bien se produire dans le sens attendu de l'hydrogénation, puisque de l'iode apparaissait en abondance, et cependant le produit recueilli était, non pas un hydrure, mais simplement un isomère incolore du rubrène, le pseudorubrène.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé : 1° d'élucider ce qu'il y avait d'obscur dans cette réaction, en recherchant ce que devenait l'hydrogène correspondant à l'iode libéré; 2° de poursuivre l'hydrogénation du rubrène.

a) *L'acide iodhydrique hydrogène réellement le rubrène.* — Nous sommes partis d'une observation relatée dans notre deuxième publication sur le pseudorubrène (2). Quand l'attaque à l'acide iodhydrique est faite en présence d'éther comme solvant, le produit obtenu n'est plus le pseudorubrène mais un corps nouveau, cristallisant en aiguilles et fondant à 242°. Comme on observe simultanément la libération d'iode en proportions bien plus élevées qu'avec les autres solvants, nous avions tout naturellement émis alors l'idée que la nouvelle substance devait être un dérivé hydrogéné.

C'est ce que nous venons d'établir : le corps qui se forme en solution éthérée est un dihydrorubrène, $C^{42}H^{28} + H^2 = C^{42}H^{30}$. Ainsi s'explique l'apparente anomalie d'acide iodhydrique réagissant

(1) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et G. Berchet, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 1085.
(2) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et L. Enderlin, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 673.

avec libération d'iode, sans hydrogénation corrélative. En réalité, il y a toujours hydrogénation, mais, en sa qualité d'acide fort, l'acide iodhydrique produit simultanément une autre réaction, l'isomérisation en pseudorubrène, qui, lui, n'est pas hydrogénable dans ces conditions. Suivant le solvant, c'est l'une ou l'autre des deux réactions qui l'emporte, et l'on récolte uniquement le produit correspondant, c'est-à-dire soit l'hydrorubrène, soit le pseudorubrène, tandis que l'autre passe inaperçu dans les huiles résiduelles.

Comme confirmation, nous nous sommes assurés qu'il se faisait également du pseudorubrène avec la solution éthérée : mais ici, à l'inverse des autres solvants, il ne s'en forme que de petites quantités, difficiles à séparer.

Le dihydrorubrène et le pseudorubrène se produisent donc toujours côte à côte par action de l'acide iodhydrique sur le rubrène : seules varient leurs proportions relatives. Par suite, l'iode dont on constate chaque fois l'apparition correspond bien réellement à une hydrogénation de l'hydrocarbure.

Il est à souligner que cette action hydrogénante de l'acide iodhydrique se montre ici particulièrement énergique, puisqu'elle se produit instantanément et à froid : ainsi, quand le gaz est amené au-dessus de la surface d'une solution de rubrène, les premières traces qui s'y répandent y déterminent aussitôt un voile d'iode. On n'est pas habitué à rencontrer une hydrogénation aussi active chez les hydrocarbures.

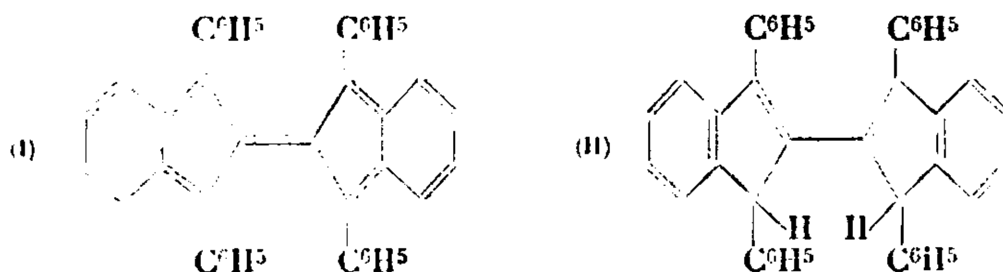
b) *Les deux dihydrorubrènes isomériques.* — Au cours de cette étude, nous avons isolé un deuxième hydrure, isomère du premier, incolore comme lui, mais s'en distinguant par la forme cristalline (cristaux massifs) et le point de fusion (231°).

Ce corps peut être obtenu, en outre, par isomérisation du premier sous l'influence de l'isoamylate de sodium à chaud.

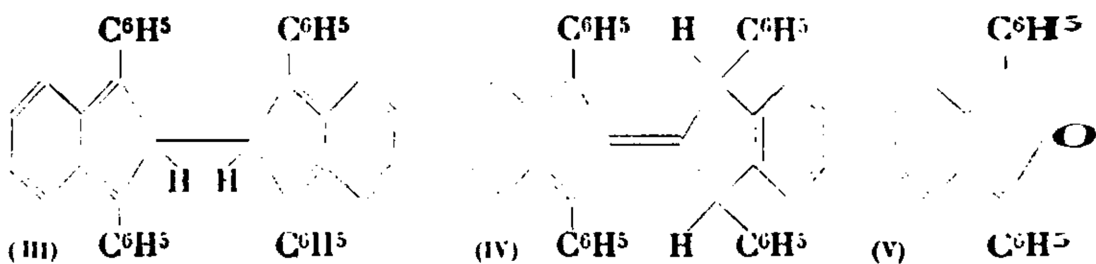
La constitution de ces deux corps se déduit très simplement de considérations sur la coloration. Etant incolores tous les deux, ils ne peuvent avoir que des formules sans groupement chromophore. Le problème revient donc à placer deux atomes d'hydrogène sur la formule du rubrène I, de manière à supprimer tout arrangement colorigène.

Les noyaux benzéniques, n'étant pas hydrogénables dans les conditions où l'on opère, doivent être mis hors de cause. Il ne reste ainsi, pour accrocher l'hydrogène, que six des carbones du groupement bifulvénique ; les formules II, III et IV représentent les divers arrangements possibles.

Les formules III et IV qui comportent des configurations orthoquinoniques doivent être rejetées, car les corps correspondants



présenteraient au moins une légère teinte jaune et sans doute aussi de la fluorescence comme le diphénylbenzofurane V, qui est carac-



térisé justement par le même dispositif orthoquinonique (3).

Il ne reste donc que la formule II où il n'existe plus qu'un système de deux doubles liaisons conjuguées dont l'effet est insuffisant pour faire apparaître la couleur. même si l'on tient compte de leur conjugaison avec les doubles liaisons des noyaux.

En somme, les deux atomes d'hydrogène ont transformé le système spécial dibenzobifulvénique du rubrène en deux noyaux indéniques ordinaires, simplement reliés entre eux et, par conséquent, sans pouvoir chromophorique.

On ne disposerait ainsi que d'une seule formule, la formule II. pour les deux hydrures : or justement elle permet de prévoir deux isomères, puisqu'elle renferme deux carbones asymétriques, dont la coexistence entraîne la possibilité de deux configurations diastéréoisomériques.

On doit donc considérer les deux dihydrorubrènes comme deux racémiques diastéréoisomériques.

En conséquence, l'addition de l'hydrogène au rubrène se produit sur deux carbones situés, l'un par rapport à l'autre, en position 1-4. Cette addition 1-4 a la particularité de ne pas être l'addition 1-4 ordinaire des doubles liaisons conjuguées, puisque les deux carbones en question n'étaient pas reliés primitivement entre eux par un système de deux doubles liaisons conjuguées, comme dans les exemples connus d'addition 1-4. Ici c'est tout le système de doubles liaisons du groupement bifulvénique qui entre en jeu et se transpose pendant l'hydrogénation.

c) *Autres procédés d'hydrogénation.* — Nous avons recherché si d'autres procédés d'hydrogénation donneraient les mêmes résultats.

Nous avons d'abord mis en œuvre l'élégante méthode de Schlenk, consistant à fixer le sodium métallique sur les doubles liaisons et à traiter ensuite par l'eau à l'abri de l'air. Il se forme les deux mêmes dihydrures que précédemment, mais pas de pseudorubrène, ce qui était à prévoir, car la formation de ce dernier exige l'action des acides forts.

Un troisième procédé, l'action du sodium sur la solution amylique bouillante, a donné des résultats plus complexes : on retrouve bien les deux hydrures déjà connus, mais on récolte aussi d'autres produits en proportions assez variables suivant les conditions. Nous avons isolé trois corps fondant respectivement à 214, 241 et 307°. Ils sont en cours d'étude.

(3) Guyot et Catel, *Bull. Soc. chim.*, 1906, (3), t. 35, p. 1124.

Quelques expériences d'hydrogénation catalytique par la méthode d'Adams au platine ont laissé le rubrène inaltéré.

d) *Essais d'hydrogénation plus poussée.* — Des essais ont été effectués pour tâcher de pousser plus loin l'hydrogénation, mais les deux hydrorubrènes sont très résistants aux actions hydrogénantes. La catalyse à la pression ordinaire n'a rien donné. Il faudrait, sans doute, élever la pression et peut-être aussi la température, mais nous n'avons pas été encouragés à entreprendre cette étude par nos observations avec l'acide iodhydrique. L'hydrorubrène, en effet, résiste à l'hydrogénation par l'acide iodhydrique fumant, sous pression, à la température de 150°. Il a fallu chauffer jusqu'à 180° en tube scellé pendant 10 heures pour commencer à observer une attaque sensible. Cette étude a été interrompue provisoirement, quand on a constaté qu'une action aussi violente était nécessaire pour produire une réaction, d'où l'on ne retirait d'ailleurs que des traces de produits définis : il y avait peu à en attendre pour la connaissance d'une constitution aussi fragile que celle du rubrène.

En résumé, le rubrène fixe assez facilement deux atomes d'hydrogène, mais les deux hydrures isomères résultant sont plus résistants à une hydrogénation plus poussée.

Partie expérimentale.

Action de l'acide iodhydrique sec sur les solutions éthérées de rubrène.

Le gaz acide iodhydrique, préparé par action de l'iode sur le phosphore rouge en présence d'eau, est débarrassé des vapeurs d'iode et séché par les procédés habituels, puis introduit par barbottage dans une solution éthérée de rubrène. Dans nos essais nous avons maintenu le courant pendant des temps variables à la température ordinaire : mais la réaction est très rapide et 30 minutes au maximum suffisent à la parfaire. On constate un abondant dégagement d'iode que l'on titre par l'hyposulfite en fin d'opération, afin de se rendre compte de la proportion d'hydrocarbure ayant subi l'hydrogénation. A cet effet, la solution éthérée, dans laquelle s'est formé de l'iodure d'éthyle, est additionnée d'eau glacée en quantité suffisante pour que l'acide se trouve dilué au point de ne plus décomposer instantanément l'hyposulfite de sodium. On fait alors le titrage et la solution éthérée est ensuite traitée pour l'extraction des produits.

La séparation des corps issus de cette réaction est une opération difficile qui nous a retenus très longtemps. Tout d'abord on a soumis à l'évaporation lente la liqueur éthérée, de manière à obtenir des cristaux suffisamment développés. On récolte alors en premier lieu une certaine quantité d'hydrorubrène en aiguilles, puis, simultanément, des aiguilles et des cristaux massifs, ces derniers étant ceux du second isomère : on fait la séparation par lévigation, les aiguilles se trouvant plus facilement entraînées que les cristaux massifs.

Mais ce procédé est très pénible, surtout à la fin de l'évaporation, au moment où commence à précipiter le pseudorubrène et les résines dont il est impossible d'éviter la formation. Nous l'avons remplacé par le suivant, qui est basé sur la faible solubilité du pseudorubrène dans l'acétone et les différences de solubilité des deux hydrorubrènes dans l'acétone et l'alcool.

Mode opératoire. — On traite le mélange finement pulvérisé par de l'acétone à reflux (50 cm³ d'acétone pour 0gr,5 de mélange); on laisse refroidir, filtre, et répète la même opération sur le résidu insoluble : on a ainsi sur filtre la presque totalité du pseudorubrène, qu'il reste à purifier, s'il y a lieu.

La solution acétonique est concentrée et laisse déposer par refroidissement de l'hydrorubrène en aiguilles quand la teneur en ce corps est assez élevée. On recueille ces aiguilles jusqu'à ce que l'on voie apparaître au microscope un précipité résineux. A ce moment-là, on évapore à sec, l'on ajoute de l'alcool et l'on fait bouillir doucement; la résine devient molle et se dissout peu à peu, en même temps qu'il commence à se déposer de petits cristaux massifs très denses qui s'accumulent au fond du ballon, on filtre à chaud et on lave à l'alcool. On obtient ainsi de l'hydrorubrène en cristaux massifs presque pur.

Le filtrat, dans lequel des résines ont précipité, concentré de nouveau, peut donner une nouvelle récolte de cristaux. Sinon, on évapore l'alcool et on recommence le traitement à l'acétone.

Les rendements en produits cristallisés exempts de résine varient de 70 à 95 0/0, mais la séparation comporte des pertes qui abaissent beaucoup ces rendements. Au total, le traitement de 16 gr. de rubrène a donné 14gr,50 de produit brut (1gr,50 de perte au cours des diverses opérations) d'où l'on a pu retirer :

Hydrorubrène en aiguilles................	5gr,60
Hydrorubrène en cristaux massifs.........	2gr,3
Pseudorubrène...........................	1 gr.

ce qui représente un rendement en produits définis de 62 0/0 environ par rapport à la quantité de produit brut effectivement traité.

Hydrogénation du rubrène par le sodium en milieu anhydre. — On met 5 gr. de sodium dans un flacon de 250 cm³, contenant 50 cm³ de xylène desséché par séjour sur du sodium en fil, puis on chauffe à l'ébullition et l'on agite vigoureusement en laissant refroidir, de manière à pulvériser finement le métal. Après refroidissement, on enlève le xylène par décantation et on lave quatre fois la poussière avec de l'éther absolu. La poudre de sodium est alors introduite dans un tube avec 1 gr. de rubrène et 100 cm³ d'éther absolu. Pour accélérer l'amorçage de la réaction, qui peut se faire attendre un nombre de jours assez élevé, on écrase quelques grains de sodium avec un agitateur dans le tube lui-même : on scelle, puis on agite à la machine pendant plusieurs jours. On voit alors apparaître une coloration très intense, d'abord rouge, puis bleue. Lorsque la teinte ne change plus, on ouvre le tube avec précaution, et l'on y introduit aussitôt de l'éther aqueux en évitant

l'action de l'oxygène atmosphérique, dont l'effet est de décomposer purement et simplement le dérivé sodé avec retour au rubrène. Il est difficile de réaliser des opérations où l'on n'observe pas la teinte caractéristique de cet hydrocarbure. On le sépare d'ailleurs facilement par suite de sa faible solubilité dans l'éther.

On obtient ici les deux mêmes hydrorubrènes que précédemment (contrôlés par l'épreuve du mélange), mais il ne se forme pas de pseudorubrène.

Hydrogénation du rubrène par l'alcool amylique et le sodium. — A 15 cm³ d'alcool isoamylique bouillant à reflux et tenant en suspension 0,50 de rubrène pulvérisé, on ajoute peu à peu, par petits fragments, du sodium, jusqu'à décoloration. Le résidu de l'opération est traité par l'eau, lavé et distillé sous vide, de manière à enlever l'alcool amylique.

On utilise le même procédé de séparation que ci-dessus, mais on trouve, en plus des deux hydrorubrènes (caractérisés par l'épreuve du mélange), un corps fondant à 241° sensiblement comme l'hydrorubrène en aiguilles, mais qui en est bien distinct, et enfin un corps fondant à 213-214° : l'étude de ces deux derniers est en cours.

Dihydrorubrène $C^{42}H^{30}$ isomère en aiguilles. — Ce corps se présente en aiguilles incolores, très souvent agglomérées en faisceaux ou en amas rayonnés. Il fond à 241-242° au bain de paraffine, et à 249-250° au bloc Maquenne. Il est très soluble dans le benzène, l'éther et le sulfure de carbone, assez soluble dans l'acétate d'éthyle et l'acétone, peu soluble dans les alcools méthylique et éthylique. Chauffé pendant une heure environ dans une solution amylique concentrée d'amylate de sodium, il se transforme entièrement en son isomère, ce qui constitue un excellent mode d'obtention de ce dernier qui, justement, ainsi qu'on l'a vu plus haut, se forme en moindre proportion dans l'hydrogénation.

Cryoscopie. — Benzène (K = 50) 54,5; subst., 0,9795, $\Delta\theta$ = 0°,230, M = 390; subst., 1,9703, $\Delta\theta$ = 0°,453, M = 398. — Calculé pour $C^{42}H^{30}$: M = 534,2.

Nota. — Ainsi qu'on l'a observé souvent dans la série des rubrènes et de certains de leurs dérivés, les chiffres trouvés à la cryoscopie sont trop faibles : toutefois il ne peut y avoir de doutes sur la grandeur moléculaire, puisque le chiffre pour un produit de scission serait de 267.

Analyses. — Subst., 0gr,2130; H^2O, 0gr,1095; CO^2, 0gr,7336; H 0/0, 5,73; C 0/0, 93,86. — Subst., 0gr,2301, H^2O, 0gr,1184; CO^2, 0gr,7914; H 0/0, 5,76; C 0/0, 93,88. — Calculé pour $C^{42}H^{30}$: C 0/0, 94,34; H 0/0, 5,66.

Dihydrorubrène $C^{42}H^{30}$ isomère en cristaux massifs. — Ce corps se présente en tablettes massives incolores, fondant à 230-231° au bloc Maquenne, ou à 224-225° au bain de paraffine.

Il est très soluble dans l'éther et surtout le benzène et le sulfure de carbone, assez soluble dans la ligroïne, l'acétone et l'acétate d'éthyle, peu soluble dans les alcools méthylique et éthylique.

Cryoscopie. — Benzène (K = 50) 54,6; subst., 0,6750, $\Delta\theta$ = 0°,150, M = 412; subst., 1,1190, $\Delta\theta$ = 0°,250, M = 409.

Bromure d'éthylène (K = 119) 134,6; subst., 0,6265; $\Delta\theta$ = 0°,122; M = 454; subst., 1,0561; $\Delta\theta$ = 0°,210, M = 444.

Nota. — *Bien* qu'ils soient plus rapprochés de la valeur théorique

pour $C^{42}H^{30}$ — 534,2, les chiffres ci-dessus appellent la même observation que ceux de l'autre isomère.

Analyses. — Subst., 0gr,2282 ; H^2O, 0gr,1190, CO^2, 0gr,7861 ; H 0/0, 5,80 ; C 0/0, 93,95. — Subst., 0gr,2030 ; H^2O, 0gr,1043, CO^2, 0gr,6994 ; H 0/0, 5,75 ; C 0/0, 93,97. — Calculé pour $C^{42}H^{28} + H^2 = C^{42}H^{30}$: C 0/0, 94,33 ; H 0/0, 5,66.

Essais d'hydrogénation plus poussée dans l'hydrorubrène.

Action de l'acide iodhydrique fumant en tube scellé. — L'hydrorubrène en aiguilles a été introduit avec 200 fois son poids d'acide iodhydrique fumant. On a essayé successivement de chauffer à 100, à 120 et à 150° jusqu'à 5 heures ; après quoi, on retrouvait le produit initial inaltéré. On a ensuite chauffé à 180° pendant des temps variant de 10 à 25 heures : il reste encore du produit initial, mais il se forme, en outre, une huile dans laquelle apparaissent des cristaux massifs commençant à fondre vers 110° ; comme ils se forment en très petite quantité, leur étude ne présente que peu d'intérêt. A 200° pendant 25 heures, aucune amélioration n'est apparue.

Action du sodium en présence d'alcool amylique. — Ces expériences ont été conduites comme les expériences d'hydrogénation du rubrène lui-même et n'ont pas donné lieu à des observations différentes, si ce n'est la production de petites quantités d'un corps fondant à 306-307°.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.)

N° 5. — Etude des produits de condensation des anhydrides de diacides avec certaines diamines aromatiques. I. Condensation de l'anhydride phtalique avec la benzidine; par Luis GUGLIALMELLI, Pablo CHANUSSOT et Célestino L. RUIZ.

(30.9.1931.)

1° L'*o*-phénylène-diamine se condense avec l'anhydride phtalique selon la technique de Koller, pour former l'*o*-phénylène-carboxyle-μ-phénylène-imidazol, lequel, par déshydratation forme le benzoylène-μ-phénylène-imidazol ;

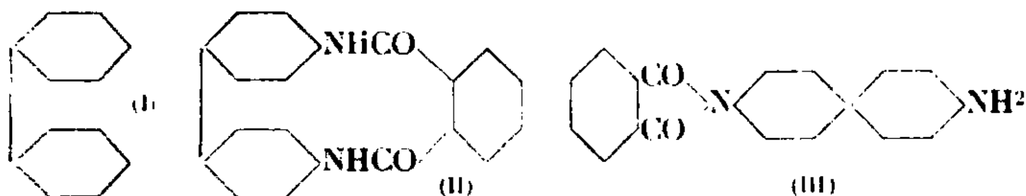
2° Par condensation de la benzidine avec l'anhydride phtalique selon les techniques de Koller et d'Anderlini, on obtient l'acide phénylène-*o*-carboxyle-μ-biphénylène-imidazol, lequel par déshydratation donne le benzoylène-μ-biphénylène-imidazol ;

3° Cette condensation prouve l'étroite parenté qui existe entre la façon de se comporter de la benzidine et celle de l'*o*-phénylènediamine. Cette parenté peut s'interpréter d'une manière graphique et simple, en admettant, pour la benzidine, la structure proposée par Kaufler.

Pour expliquer certaines propriétés de quelques dérivés de la benzidine, Kaufler (1) a émis l'hypothèse que les deux noyaux benzéniques du diphényle ne sont pas dans un même plan (I). Un

(1) *Ann.*, 1907, t. 351, p. 151 ; *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 3250.

des arguments donnés par Kautler pour baser sa théorie, est que la phtalyl-benzidine de Koller (2), doit avoir une structure cyclique, puisqu'une molécule de benzidine réagit avec une d'anhydride phtalique et qu'il ne reste aucun NH^2 libre (II) : le produit de la réaction est insoluble dans les acides, ne se diazote pas, etc. :



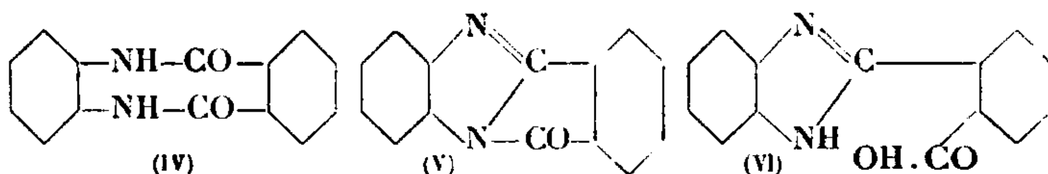
Plus récemment, la théorie de Kauller a été soumise à la discussion. Le Fevre et Turner (3), Kuhn (4), Sircar et Sen Gupta (5), admettent le schéma (III), avec un groupe NH^2 libre. En effet, ils ont pu, à l'encontre de Koller, mettre en évidence ce NH^2 en le condensant avec des aldéhydes, en le diazotant et en le salifiant. Mais il faut faire remarquer que dans toutes ces réactions ils emploient des réactifs énergiques, tel SO^4H^2 concentré, et opèrent parfois à l'ébullition à des températures élevées.

L'un de nous (6), en étudiant la manière de se comporter du 2.7-diamino-fluorène en présence des oxydants, en milieu chloroformiqne, a pu constater l'existence d'une grande analogie entre l'*o*-phénylène-diamine et la benzidine, et a signalé cette analogie comme un argument en faveur de l'hypothèse de Kauller. Il nous a paru en conséquence nécessaire d'étudier comparativement la manière dont réagit l'*o*-phénylène-diamine avec l'anhydride phtalique en suspension dans l'eau, d'accord avec la technique de Koller (*loc. cit.*).

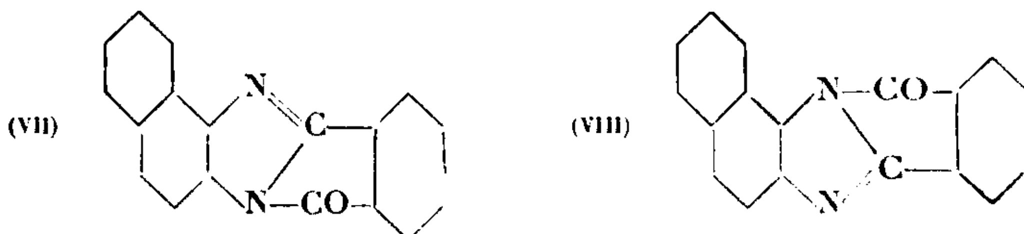
Anderlini (7), en mélangeant des solutions benzéniques d'anhydride phtalique et d'o-phénylène-diamine a obtenu un produit de condensation lequel soumis à l'ébullition à reflux avec de l'alcool absolu, perd une molécule d'eau pour donner un corps auquel il assigne la structure (IV). Meyer (8) a obtenu ce même corps. Quelques années plus tard Thiele et Falk (9), en étudiant la substance obtenue par Anderlini et Meyer, ont pu prouver que sa vraie structure est celle d'un *o*-benzoylène-benzimidazol (V), de couleur jaune, capable de passer, sous l'action des alcalis, à l'acide phénylène-benzimidazol *o*-carbonique (VI), déjà obtenu par Bistryki (10).

L'*o*-toluylène-diamine réagit de la même manière (Thiele et Falk, *loc. cit.*) et de même l'*o*-naphtylène-diamine, pour donner deux

(2) *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 2880.
(3) *Chem. Soc.*, 1926, t. **129**, p. 2476.
(4) *Ann.*, 1927, t. **455**, p. 427.
(5) *J. Indian chem. Soc.*, 1928, t. **5**, p. 397.
(6) Ruiz, *An. Asoc. Quim. Arg.*, 1929, t. 17, p. 42.
(7) *Gazz.*, 1894, t. **1**, p. 24.
(8) *Ann.*, 1903, t. **327**, p. 1.
(9) *Ann.*, 1906, t. **347**, p. 112.
(10) *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 1044.

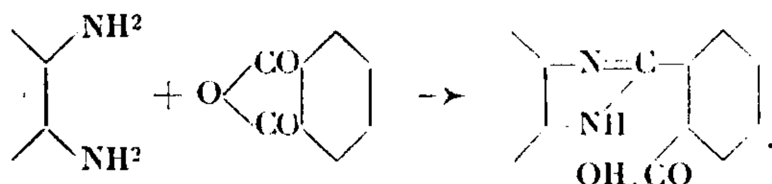


benzoylène-naphtimidazols (VII) et (VIII), d'après les travaux de Chakravarti (11) et de Bistryki et Risi (12), et les plus récents de Crippa et Galimberti (13).

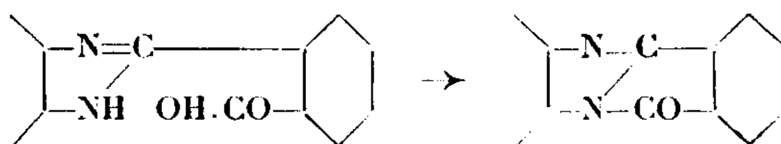


De même Sachs (14) a démontré que la peri-naphtylène–diamine réagit de la même façon.

En définitive, on peut conclure que le schéma selon lequel une *o*-diamine réagit avec l'anhydride phtalique est le suivant :



avec formation d'un acide phénylène-imidazol-*o*-carboxylique incolore. Dans une deuxième phase, il se produit une déshydratation.

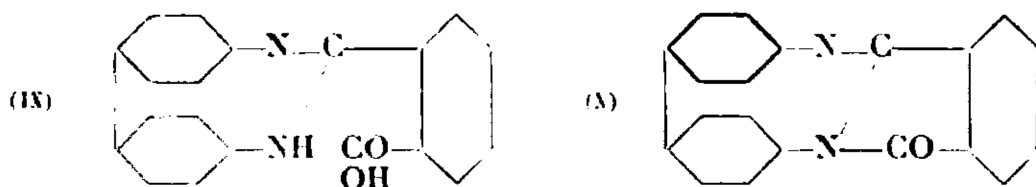


qui donne lieu à un benzoylène (ou un aroylène) imidazol de couleur jaune.

Tous ces faits nous ont conduits à penser que si la benzidine réagit avec l'anhydride phtalique comme une *o*-diamine le produit résultant ne devrait avoir ni la structure II admise par Kaufler, ni celle III, admise par Le Fevre et Turner; il doit se produire en premier lieu, un acide blanc, phénylène diphénylène-imidazol *o*-carboxylique (IX) et après, par perte d'eau, un benzoylène-μ-diphénylène-imidazol (X) jaune.

Nous avons repris les expériences d'Anderlini (*loc. cit.*) et nous

(11) *C.*, 1925, t. **1**, p. 518.
(12) *Helv. chim. Acta*, 1925, t. **8**, p. 820.
(13) *Gazz.*, 1929, t. **59**, p. 510.
(14) *Ann.*, 1909, t. **365**, p. 76-117.



avons obtenu, d'accord avec sa méthode, le benzoylène-μ-phénylène-imidazol (V); puis, par action des alcalis sur cette substance, l'acide correspondant, c'est-à-dire l'acide phénylène-μ-phénylène-imidazol-*o*-carboxylique (VI) ($C^{14}H^{10}O^2N^2$).

Après cela, nous avons fait réagir l'anhydride phtalique et l'*o*-phénylène-diamine molécule à molécule, d'accord avec la technique de Koller (*loc. cit.*) en faisant bouillir à reflux, pendant 8 heures, une suspension dans l'eau des deux substances. Nous avons obtenu ainsi un produit jaune, duquel nous avons séparé l'acide phénylène-μ-phénylène-imidazol-carboxylique incolore. Celui-ci, déshydraté par ébullition avec de l'alcool absolu, nous a donné le benzoylène-μ-phénylène-imidazol jaune qui a été identifié par son point de fusion et par le point de fusion du mélange, avec celui obtenu par la méthode d'Anderlini (15).

D'autre part, nous avons condensé l'anhydride phtalique avec la benzidine en suivant la première partie de la technique de Koller, mais au lieu de faire cristalliser le produit jaune obtenu, dans le nitrobenzène ou le phénol, nous l'avons traité avec une solution de soude à 1 0/0 à 50-60°, qui le dissout presque totalement et de cette solution nous avons précipité avec de l'acide acétique une substance amorphe blanche, laquelle purifiée par reprécipitation, lavages à l'eau, à l'alcool et à l'éther, n'est autre que l'acide phénylène-*o*-carboxyle-μ-diphénylène-imidazol (IX) ($C^{20}H^{14}O^2N^2$).

La constitution de ce corps est démontrée par son étroite analogie avec l'acide phénylène-μ-imidazol-*o*-carboxylique (VI) d'Anderlini, Meyer et Thiele et Falk, mise en évidence par les propriétés suivantes : 1° Par hydrolyse avec ClH, il régénère la benzidine et l'anhydride phtalique ; 2° son indice d'acide déterminé par titrage avec HOK en présence de phénolphtaléine donne une valeur très approchée de la théorie ; 3° il se déshydrate par la chaleur très facilement en perdant quantitativement une molécule d'eau et en prenant une couleur jaune ; 4° il n'a pas de NH^2 libre, puisqu'il ne se diazote pas à froid, en suspension dans ClH à 1 0/0 (16).

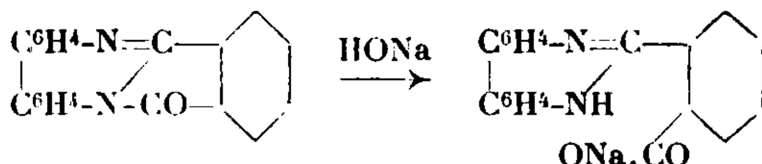
Nous avons eusuite condensé l'anhydride phtalique avec la benzidine d'accord avec la technique d'Anderlini, et l'acide phénylène-μ-diphénylène-imidazol-*o*-carboxylique obtenu et décrit antérieurement

(15) M. le Dr C. Giertz étudie dans notre Laboratoire la condensation des *m*- et *p*-phénylène-diamines avec l'anhydride phtalique en suivant les deux méthodes. Les résultats obtenus jusqu'à présent donnent à penser que la réaction avec ces diamines est absolument différente : il y a formation de N-phtalyl dérivés. Un prochain mémoire sera publié sur cette question.

(16) Si on fait agir de l'acide chlorhydrique plus concentré ou à chaud, il y a rupture de la molécule et la réaction positive obtenue provient de la benzidine formée.

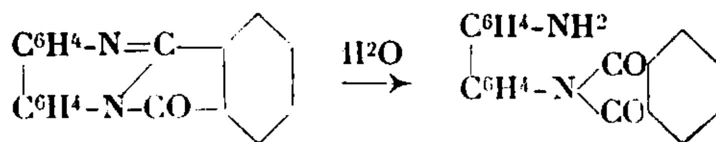
a été soumis à la déshydratation. Après avoir essayé divers déshydratants (alcool éthylique, alcool amylique, anhydride acétique, etc.) les meilleurs résultats ont été obtenus par l'action de la chaleur à 110-120°. En effet, après quelques heures de chauffage, la molécule d'eau s'élimine quantitativement et par recristallisation dans du cyclohexanol on obtient un corps jaune, en petites aiguilles, qui fond à 309° (corrigé) en employant la méthode de Gerngross et Dunkel (17).

Cette substance, le benzoylène-μ-diphénylène-imidazol (X), ($C^{20}H^{12}ON^2$) bouillie avec HONa se décolore et passe en solution en fixant quantitativement une molécule de HONa. Cette solution, traitée avec de l'acide acétique précipite un corps blanc, amorphe, que nous avons identifié avec l'acide phénylène-μ-diphénylène-imidazol-*o*-carboxylique (IX) c'est-à-dire, que les alcalis ouvrent le cycle pentagonal, d'après le schéma suivant :

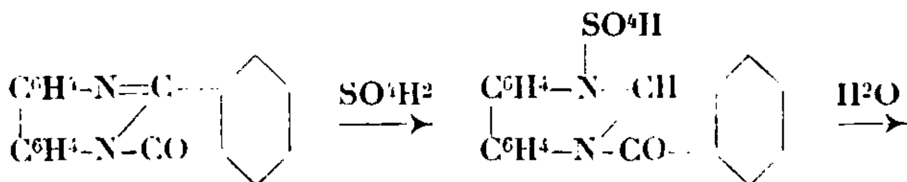


Cette substance suspendue dans ClH dilué se diazote très lentement, mais si on la dissout dans SO^4H^2 concentré et qu'on ajoute NO^2Na solide, à la température ordinaire, on obtient rapidement un sulfate de diazonium insoluble, capable de copuler pour donner des azoïques. Avec ClH concentré, on obtient, lentement, un chlorhydrate de diazonium insoluble.

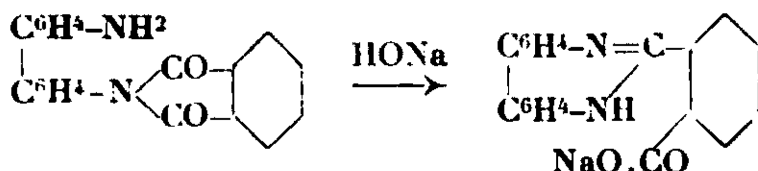
Nous avons étudié si cette diazotation est directe ou bien si elle se produit après rupture du cycle diphénylène-imidazolique avec formation de la mono-N-phtalyl-benzidine selon le schéma :



Si on dissout à froid le benzoylène-μ-diphénylène-imidazol (X) dans SO^4H^2 de $d = 1.84$ et que l'on verse la solution dans l'eau, en décomposant le sulfate formé par un alcali, on n'obtient plus le corps primitif. Si, par exemple, on emploie HONa, on obtient le sel correspondant de l'acide phénylène-μ-diphénylène-imidazol-*o*-carboxylique, selon les schémas suivants :



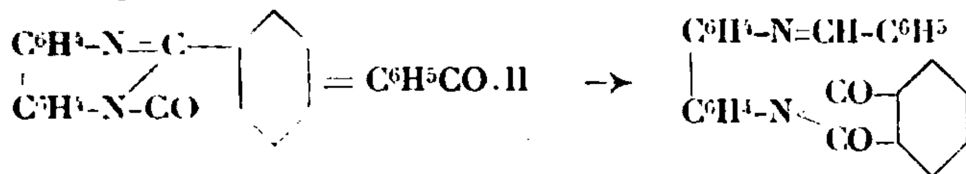
(17) *D. ch. G.*, 1924, t. 57, p. 739.



Nous rappellerons ici que Crippa et Galimberti *loc. cit.*) en réduisant le 1-nitro-2-phtalimido-naphtalène pour préparer le 1-amino, ont obtenu le benzoylène-β-naphtimidazol, en travaillant en milieu acétique, ce qui nous porte à penser que le sulfate que nous avons obtenu est le sulfate de 4-amino-4'-phtalimido-diphényle, lequel, par action de l'alcali s'isomérise en benzoylène-μ-diphénylène-imidazol, celui-ci s'ouvrant, comme nous l'avons indiqué, par sa liaison lactame pour donner le sel sodique de l'acide phénylène-*o*-carboxyle-μ-diphénylène-imidazol.

Si l'on remplace HONa par CO^3Na^2 on obtient le benzoylène-μ-diphénylène-imidazol. Ce fait s'explique en admettant que le CO^3Na^2 n'hydrolyse pas la fonction lactame.

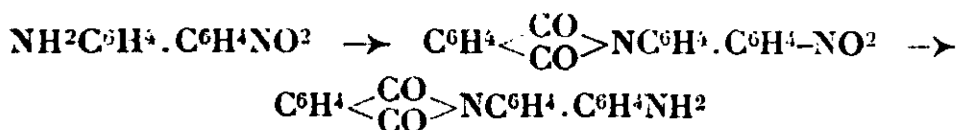
D'autre part, en faisant bouillir le benzoylène-μ-diphénylène-imidazol avec du benzaldéhyde, on produit facilement leur condensation et le corps obtenu, le N-benzylidène-N'-phtalyl-benzidine, préparé déjà par Kuhn, Jacob et Fuster, fournit une preuve de la facilité avec laquelle se produit l'ouverture du cycle diphénylène-imidazolique et non la préexistence d'un groupe amino :



Cette N-benzylidène-N'-phtalyl-benzidine s'hydrolyse par les alcalis en produisant du benzaldéhyde et le sel sodique du phénylène-*o*-carboxyle-μ-diphénylène-imidazol, de la même manière que le sulfate décrit auparavant.

Tous ces faits prouvent que le groupe amino n'existe pas dans le produit de condensation de la benzidine avec l'anhydride phtalique. Il apparaît seulement après que les réactifs ont ouvert le cycle diphénylène-imidazolique très peu stable.

Pour confirmer cette manière de voir, nous avons pensé préparer la vraie monophtalyl-benzidine (III) par synthèse, en condensant le 4.4'-nitro-amino-diphényle (18) avec l'anhydride phtalique et en réduisant après le NO^2 :



Le 4.4'-nitro-amino-diphényle ne se condense pas avec l'anhydride phtalique en suivant la technique de Koller, mais il le fait par

(18) Nous avons obtenus cette nitro-amiue par réduction partielle du 4.4'-dinitro-diphényle avec du polysulfure de sodium (Guglialmelli et Franco, *An. Asoc. Quim. Arg.*, 1929, t. 17, p. 340.

action directe de la chaleur à 220-240° Le produit formé, le 4.4'-nitro-phtalimido-diphényle, est très résistant en ce qui concerne la réduction de son NO^2 ; nous étudions à présent le moyen d'y parvenir.

Tout ce que nous venons de dire, nous fait supposer que le corps préparé par cristallisation du produit brut obtenu en faisant réagir la benzidine avec l'anhydride phtalique selon Koller, dans différents dissolvants (nitro-benzène, phénol, pyridine, cyclohexanol) ayant tous un point d'ébullition élevé, corps spécialement signalé par Kaufler, Koller, Le Fevre et Turner, Sircar, n'est autre que le benzoylidène-μ-diphénylène-imidazol (X) formé par déshydratation de l'acide phénylène-μ-diphénylène-imidazol-*o*-carboxylique pendant sa dissolution dans les dissolvants (action de la chaleur) employés pour le cristalliser, et que nous avons isolé.

En plus, la caractérisation d'un NH^2 libre, argument fondamental des savants cités plus haut qui ont proposé la formule III, n'a pas la valeur qu'on lui a attribuée puisque, dans les conditions expérimentales nécessaires pour obtenir la diazotation du NH^2, sa salification, son arylisation, etc., le cycle diphénylène imidazolique s'ouvre et c'est seulement alors qu'apparaît le NH^2, comme l'indiquent la diazo-réaction positive et la formation des bases de Schiff avec les aldéhydes.

Partie expérimentale.

Condensation de l'anhydride phtalique avec l'o-phénylène-diamine. — D'accord avec les indications d'Anderlini (*loc. cit.*) nous avons préparé l'acide-μ-phénylène-imidazol-*o*-carboxylique par condensation de l'*o*-phénylène-diamine et l'anhydride phtalique en employant le benzène comme dissolvant.

Nous avons, d'autre part, réalisé cette condensation en employant, comme l'a indiqué Koller, l'eau comme milieu de réaction. Pour cela 14gr,8 d'anhydride phtalique pulvérisés sont mis à bouillir à reflux pendant 8 heures, avec 10gr,8 d'*o*-phénylène-diamine et 400 cm^3 d'eau. La masse cristalline obtenue est reçue sur Buchner, égouttée, lavée à l'eau chaude et séchée. Après digestion à 50-60° avec une solution de HONa à 2 0/0, la presque totalité du produit se dissout. On filtre et précipite l'acide-μ-phénylène-imidazol-*o*-carboxylique avec de l'acide acétique dilué. Le produit est reçu sur Buchner, lavé à l'eau et séché au vide sulfurique. R^t = 24gr,5. On l'a identifié avec le produit obtenu en suivant le mode opératoire de Anderlini.

5 gr. de ce produit sont mis à bouillir à reflux pendant 5 h. avec 250 cm^3 d'alcool absolu. Le liquide jaunit fortement et par refroidissement donne de petites aiguilles jaunes. Celles-ci, purifiées par cristallisation dans du nitrobenzène et ensuite dans du cyclohexanol, fondent, sans décomposition, à 270° et s identifient avec le benzoylène-μ-phénylène-imidazol obtenu selon Anderlini.

Si l'on fait cristalliser dans du nitro-benzène le produit brut de la condensation au lieu de le dissoudre dans la solution de HONa on arrive, après 4 à 5 cristallisations, au même produit (fusion : 269°).

Condensation de la benzidine avec l'anhydride phtalique : obtention du produit brut de condensation. — Nous avons procédé selon Koller, en faisant bouillir à reflux pendant 8 h. dans de l'eau, des quantités équimoléculaires de benzidine et d'anhydride phtalique pulvérisés. Pour terminer on filtre, lave à l'eau chaude et sèche.

Préparation de l'ac. phénylène-μ-diphénylène-imidazol-o-carboxylique (IX). — 5 gr. du produit brut de l'opération antérieure sont mis en suspension dans 500 cm³ de solution de HONa à 1 0/0 à 60-80°, en agitant. Peu à peu le produit passe en solution eu laissant un petit résidu jaune. On filtre, et précipite par de l'acide acétique dilué. Les flocons blancs formés sont recueillis sur filtre, lavés à l'eau, à l'alcool et à l'éther et séchés sur SO^4H^2. $R^t = 4^{gr},8$.

En le chauffant dans le tube pour déterminer son point de fusion, ce produit commence par jaunir à 200° et finit par fondre mais sans présenter un point de fusion net. Il est insoluble dans l'eau et les dissolvants organiques usuels.

Pour l'analyse on l'a purifié par dissolution et précipitation puis on l'a séché avec précaution car il se déshydrate très facilement, en jaunissant.

Analyse. — Azote (Dumas) $0^{gr},3000$ ont donné $23^{cm^3},8$ de N recueillis sur HOK à 30 0/0, à 27° sous 756 mm. — Calculé pour $C^{20}H^{14}O^2N^2$: N 0/0, 8.92. — Trouvé : N 0/0, 8.76.

Titrage. — On met en suspension 1 gr. d'acide dans 400 cm³ d'eau en agitant mécaniquement et on titre avec HOK $n/2$ en présence de phénolphtaléine.

On a employé $6^{cm^3},1$ de HOK $n/2$, ce qui correspond à $0^{gr},170$ de HOK. Calculé pour $C^{20}H^{14}O^2N^2$: $0^{gr},178$.

Hydrolyse acide. — 2 gr. de substance sont bouillis à reflux pendant 3 heures avec 250 cm³ d'eau et 10 cm³ de ClH concentré. On laisse refroidir, on extrait par l'éther l'acide phtalique formé ($0^{gr},5$), qu'on a caractérisé par son point de fusion (202°) et par la réaction de la fluorescéine. Du liquide acide, après alcalinisation par NH^3, on a extrait $0^{gr},95$ de benzidine, caractérisée par son point de fusion (120°) et ses réactions de coloration et de précipitation. Une petite quantité d'acide reste sans s'hydrolyser.

Déshydratation. — 1 gr. d'ac. phénylène-μ-diphénylène-imidazol-*o*-carboxylique, finement pulvérisé, a été placé dans une nacelle et celle-ci dans un dessiccateur (trocknen pistolle des Allemands) en employant comme bain de chaleur du toluène bouillant et comme desséchant de l'anhydride phosphorique et un vide de 5-10 mm. ; toutes les 2 h. on déterminait par pesée l'eau perdue. L'acide va peu à peu jaunissant et l'élimination d'eau suit cette marche progressive :

Après	2 heures	....	— 3.26 0/0
—	4 —	....	— 5.38
—	6 —	....	— 5.48
—	8 —	....	— 5.72
—	16 —	....	— 5.72

Pour $C^{20}H^{14}O^2N^2$ la perte d'une molécule d'eau représente 5,73 0/0.

Préparation du benzoylène-μ-diphénylène-imidazol (X). — Nous l'avons obtenu par déshydratation d'acide phénylène-diphénylène-imidazol-*o*-carboxylique.

Divers agents de déshydratation ont été essayés : alcool absolu à l'ébullition, alcool amylique, anhydride acétique, etc., mais le meilleur a été la chaleur.

5 gr. d'ac. phénylène-μ-diphénylène-imidazol-*o*-carboxylique, finement pulvérisés sont chauffés à l'étuve à 110-120° pendant 15-20 heures. Le produit obtenu est purifié par cristallisation dans du nitrobenzène puis dans du cyclohexanol. Ainsi purifié il se présente en belles aiguilles fines, jaunes, fusibles sans décomposition à 309° (corrigé), peu solubles dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique, le chloroforme même à chaud; assez solubles dans la pyridine chaude, de laquelle elles cristallisent mal.

En suspension dans ClH à 1 0/0, cette substance se diazote très lentement; dans ClH dilué 1 : 1, la diazotation est plus rapide et si l'on copule le sel de diazonium ainsi formé avec du β-naphtol, on obtient un azoïque rouge, peu soluble que nous n'avons pas pu purifier complètement.

Analyse. — Azote (Dumas) 0gr,2000 de substance ont donné 16^{cm^3},9 de N recueillis sur HOK à 30 0/0, à 24° s/761mm,5. — Calculé pour $C^{20}H^{12}ON^2$: N 0/0, 9.45. — Trouvé : N 0/0, 9.54.

Hydrolyse alcaline. — 1 gr. de substance a été bouilli à reflux pendant 6 heures avec 50 cm^3 de HONa *n*/1, en évitant, par l'emploi d'un tube à chaux sodée, l'entrée de CO^2 dans l'appareil. Le benzoylène-μ-diphénylène-imidazol se dissout lentement. On laisse refroidir et on titre l'alcali en excès avec ClH *n*/1. Une opération témoin est menée simultanément.

HONa *n*/1 dépensé pour l'hydrolyse : 3^{cm^3},4 qui correspondent à 0gr,0136 de HONa, soit 1.36 0/0 de produit.

Calculé pour $C^{20}H^{14}ON^2$: 1.35 0/0. — Après le titrage on précipite par addition d'un léger excès d'acide acétique dilué l'acide phénylène-μ-diphénylène-imidazol-*o*-carboxylique, qu'on a identifié par ses propriétés avec celui obtenu directement.

Hydrolyse acide. — 1 gr. de benzoylène-μ-diphénylène-imidazol a été dissous dans 10 cm^3 de SO^4H^2 concentré. Il se produit une coloration jaune puis légèrement brun rougeâtre. On laisse en repos 1 heure et on verse lentement dans 250 cm^3 d'eau : il se produit un précipité blanc grisâtre de sulfate qu'on filtre et lave avec de l'eau. Ce sulfate, mis en suspension dans ClH à 1 0/0, se diazote à froid par addition de NO^2Na et le sel de diazonium formé copule avec le β-naphtol pour donner un azoïque d'un rouge intense, très peu soluble, qui n'a pas été examiné plus à fond.

Nous avons essayé d'isoler la base qui correspond au sulfate. Si on suspend ce sulfate dans une solution froide de HONa à 2 0/0, il se dissout lentement et si l'on acidifie avec de l'acide acétique on obtient un précipité blanc d'acide phénylène-μ-diphénylène-imidazol-*o*-carboxylique. Si l'on remplace HONa par CO^3Na^2 à chaud, le sulfate se décompose et régénère le benzoylène-μ-diphénylène-imidazol.

Condensation avec le benzaldéhyde. — 2 gr. de benzoylène-μ-diphénylène-imidazol et 60 gr. de benzaldéhyde sont mis à bouillir à reflux pendant 30 minutes.

Le produit se dissout peu à peu et par refroidissement le dérivé benzylidénique cristallise en aiguilles jaunes. On laisse au repos 24 heures, puis filtre et lave à l'alcool chaud. Rt = 1gr,6. Le produit ainsi obtenu est pur et fond à 333° (corrigé).

Analyse. — Azote (Dumas) : Subst., 0gr,3000; N 18cm³,8 (mesurés sur HOK à 30 0/0, à 20° 5/751 mm. — Calculé pour $C^{27}H^{18}N^2O^2$: N 0/0, 6.97. — Trouvé : N 0/0, 7.11.

Hydrolyse. — Nous avons fait bouillir à reflux 0gr,5 du dérivé benzylidénique avec 100 cm³ de solution de HONa à 2 0/0, pendant 2 heures. Peu à peu le produit se dissout. On laisse refroidir et on entraîne à la vapeur d'eau le benzaldéhyde formé. La solution alcaline restante est acidifiée avec de l'acide acétique dilué et le précipité blanc formé a été identifié avec l'acide phénylène-*o*-carboxyle-μ-diphénylène-imidazol.

Préparation de la diphtalyl-benzidine ($C^{23}H^{16}N^2O^4$). — Les résidus insolubles dans HONa, recueillis au cours de plusieurs opérations de préparation de l'acide phénylène-μ-diphénylène-imidazol-*o*-carboxylique ont été recristallisés plusieurs fois dans du nitrobenzène bouillant. On obtient ainsi de fines aiguilles d'un jaune intense, insolubles dans les acides et les alcalis dilués, dans le benzène et l'alcool, peu solubles dans le cyclohexanol et fondant à 404° (corrigé).

L'analyse correspond à la diphtalyl-benzidine.

Analyse — Azote (Dumas) : Subst., 0gr,3000; N 17cm³,4 (mesurés sur HOK à 30 0/0 à 28° s/759mm,5 — Calculé pour $C^{28}H^{16}N^2O^4$: N 0/0, 6.31. — Trouvé : N 0/0, 6.32.

Réactions colorées d'oxydation. — Les divers composés obtenus donnent en solution sulfurique, après addition de quelques gouttes de solution diluée de bichromate de potassium, les réactions colorées suivantes :

Substance	Couleur de la solution sulfurique	Couleur de la solution après addition de quelques gouttes de bichromate.
Benzoylène-diphénylène imidazol.	Les cristaux, avant de se dissoudre, prennent une couleur rougeâtre ; la solution est jaune orangé.	Rouge, violet puis brun.
Acide phénylène-μ-diphénylène imidazol-*o*-carboxylique.	La solution, primitivement incolore, passe au jaune clair.	Rouge intense, puis brun.
Diphtalylbenzidine.	Jaune.	Bleu verdâtre, très fugace.

Condensation de la benzidine avec l'anhydride phtalique en solution benzénique. — Nous avons suivi la technique d'Anderlini. Pour cela, 9gr,2 (1 molécule) de benzidine sont dissous dans 500 cm³

de benzène, puis on filtre et on mélange avec une solution également filtrée de 7gr,4 (1 molécule) d'anhydride phtalique dans 450 cm³ de benzène. On a laissé 12 heures en contact, puis on a filtré et lavé au benzène. Après séchage à l'air on a obtenu 15gr,2 d'un produit blanc, légèrement gris bleuté.

Ce produit, mis à bouillir à reflux pendant 3 heures avec 400 cm³ d'alcool à 96°, donne, après refroidissement, une masse jaunâtre que nous avons recueillie sur filtre et séchée.

En faisant digérer ce produit à 60°, pendant une 1/2 heure, avec une solution de 25 cm³ de lessive de soude à 30 0/0 dans 2 litres d'eau, la majeure partie passe en solution. On filtre et le filtrat, acidulé à l'acide acétique, donne un précipité blanc qu'on recueille sur Buchner, lave à l'eau, à l'alcool bouillant puis à l'éther et sèche sur le vide sulfurique. Rt = 12 gr.

Ce produit est identique à celui obtenu en suivant la technique de Koller.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Buenos-Aires (Argentine), Prof. Dr Luis Guglialmelli.)

N° 6. — Méthode d'appréciation du virage des indicateurs dans les milieux troubles ou colorés; par G. PICHARD et R. CHAMINADE.

(7.10.1931.)

La méthode permet les titrages alcalimétriques et la détermination approximative du p_H des milieux troubles ou colorés par l'extraction des indicateurs au moyen de solvants organiques neutres non miscibles à l'eau.

En solution organique, les colorants ont une teinte et une zone de virage différentes de celles qu'ils possèdent en solution aqueuse.

L'appréciation colorimétrique de la réaction des milieux troubles ou colorés, les titrages alcalimétriques dans ces milieux sont souvent très difficiles.

Sörensen (1) propose pour les liquides troubles de produire artificiellement dans les solutions de comparaison un trouble semblable par un précipité de SO^4Ba.

Pour les liquides colorés, il utilise un artifice analogue en portant la solution témoin à la même teinte à l'aide de colorants.

Walpole (2) effectue la mesure à l'aide d'un comparateur spécial.

L'un de nous (3 et 4) a indiqué une technique consistant à ajuster, par une méthode électrométrique très simplifiée, une solution tampon au même p_H que la solution à analyser. La mesure est alors effectuée dans la solution tampon.

(1) S. P. L. Sorensen, *Ergebn. d. Physiol.*, 1912, t. 12, p. 393.
(2) Walpole, *Biochem. J.*, 1910, t. 5, p. 207.
(3) M. Lemoigne et R. Chaminade *C. R. Soc. Biol.*, 1929, t. 102, p. 922.
(4) M. Lemoigne et Chaminade, Ann. Brass. Dist., 15 janvier 1930.

Kolthoff (5) signale qu'il est parfois avantageux d'avoir recours à un procédé qui consiste à extraire l'indicateur par l'éther ou un autre solvant.

P. Bruère (6) propose pour l'acidimétrie eu milieux colorés un dispositif phtaléinoscopique consistant à examiner au spectroscope l'apparition de bandes d'absorption correspondant au virage de l'indicateur.

Nous avons constaté que, sous leur forme acide, un certain nombre d'indicateurs étaient beaucoup plus solubles dans des solvants organiques que dans l'eau.

En milieu alcalin, les solubilités sont inversées : le colorant est beaucoup plus soluble dans l'eau que dans le solvant organique.

Il importe de remarquer que l'insolubilité de l'indicateur dans l'un ou l'autre des solvants n'est jamais complète. Il se répartit suivant un certain coefficient de partage.

En milieu alcalin, dans des solutions étendues, le coefficient de partage est, de beaucoup, en faveur de l'eau. Le solvant organique ne présente aucune caloration visible à l'œil.

Si l'on augmente la concentration de l'indicateur, le coefficient de partage restant le même, le solvant organique finit par présenter une légère coloration.

D'autre part, il est possible de modifier le coefficient de partage, par exemple, en augmentant la concentration en sels du milieu aqueux. La solubilité du colorant dans l'eau est alors diminuée ; une petite partie de celui-ci passe dans le solvant organique.

La solution organique de la forme alcaline du colorant présente une teinte différente de celle de la solution organique de la forme acide. Ainsi, lorsque, pour une raison quelconque, cette solubilité de la forme alcaline est visible, la propriété que nous signalons conserve toujours le même intérêt.

Parmi les colorants que nous avons essayés, le rouge de méthyle et la série des sulfone-phtaléines de Clark et Lubs nous ont donné des résultats intéressants.

Les concentrations en colorant étaient de 10 gouttes pour 10 cm^3. Les solutions de rouge de méthyle étaient à 0,1 0/0; celles des sulfone-phtaléines étaient préparées d'après les indications de Clark.

Le rouge de méthyle est séparé de l'eau par le benzène, le chloroforme, l'éther de pétrole, les alcools butylique, isobutylique et amylique. Les sulfone-phtaléines ne sont séparés que par les alcools butylique, isobutylique et amylique.

Pour chacun de ces colorants, nous avons étudié l'action de l'alcool isobutylique en fonction du p_H.

Nous avons opéré avec les solutions tampons de Sörensen. Leur richesse saline est suffisamment grande pour permettre un passage du colorant dans le solvant organique en milieu alcalin.

Les résultats suivants indiquent simplement la coloration du solvant organique à différents p_H. Il reste bien entendu que l'inten-

(5) Kolthoff, La détermination de la concentration colorimétrique en ions H. *Trad. Vellinger*, 1926, p. 154.

(6) P. Bruère, *Ann. Fals.*, 1930, t. 23, p. 68.

sité de cette coloration est plus forte en milieu acide par suite de la solubilité plus grande du colorant sous cette forme.

Bleu de thymol : Ce colorant présente deux zones de virage :
p_H 1,2 à 2,8, rose jaune.
p_H 8 à 9,6 jaune bleu.

A p_H 1, l'alcool isobutylique présente une coloration rose vif, légèrement plus jaune à p_H 2.

A p_H 3, la coloration passe à l'orangé puis devient jaune à partir de p_H 4. Elle conserve cette teinte jusqu'à p_H 12. La zone intéressante pour ce colorant sera donc p_H 1 à 4.

Bleu de bromophénol : Coloration jaune de l'alcool isobutylique jusqu'à p_H 3. A p_H 4, la coloration passe au vert. Elle devient plus bleue à p_H 5. Le virage à cette dernière couleur est terminé à p_H 6. La zone de virage s'étend ainsi de p_H 3 à p_H 6.

Rouge de méthyle : Jusqu'à p_H 5 l'alcool isobutylique présente une coloration rouge orangé. Elle commence à virer vers le jaune à p_H 6 ; à p_H 7 le virage s'accentue ; la coloration est devenue complètement jaune à p_H 8. La zone de virage est donc de p_H 5 à p_H 8.

Pourpre de bromocrésol : Jaune vif jusqu'à p_H 7, la coloration de l'alcool isobutylique commence à virer au vert à partir de cette valeur. Le virage s'accentue à p_H 8 et 9. Il est terminé à p_H 10.

Ce colorant est l'un des plus insolubles sous la forme alcaline dans l'alcool isobutylique. A partir de p_H 9, il faut une très forte concentration saline pour faire apparaître la coloration du solvant organique.

Bleu de bromothymol : L'alcool isobutylique est encore jaune à p_H 8 ; à p_H 9 il devient vert jaune ; à p_H 10, vert bleu pour passer au bleu franc à p_H 11.

Contrairement au précédent, ce colorant passe facilement, sous sa forme alcaline en solution isobutylique.

Rouge de phénol : Les très fortes concentrations salines ne parviennent pas à séparer ce colorant de l'eau sous sa forme alcaline. L'alcool isobutylique est coloré en jaune jusqu'à p_H 8 : à p_H 9, la coloration a disparu.

Zones de virage des indicateurs en solution isobutylique :

p_H	1–2	2–3	3–4	4–5	5–6	6–7	7–8	8–9	9–10	10–11	11–12
Bleu de thymol	—	—	—								
Bleu de bromophénol			—	—	—						
Rouge de méthyle					—	—	—				
Pourpre de bromocrésol							—	—	—		
Bleu de bromothymol								—	—	—	
Rouge de phénol								—			

Applications : Les applications des propriétés que nous signalons dans cette note peuvent être nombreuses, soit que l'on ait à faire des titrages dans les milieux troubles ou colorés, soit que l'on ait à déterminer approximativement le p_H de ces milieux.

Nous donnons un exemple de chacune de ces catégories d'applications.

I. — *Titrage de l'acidité d'un vin* : On met dans un tube à essai 10 cm³ de vin ; on ajoute 20 gouttes de rouge de méthyle et 5 cm³ d'éther de pétrole. On verse HONa $n/20$ en agitant jusqu'à ce que la coloration de la couche éthérée disparaisse.

La disparition de cette coloration est parfois masquée par des mousses qui se produisent dans la couche d'éther. On les fait tomber très facilement par addition de quelque gouttes d'alcool éthylique.

Il est commode de faire un premier titrage approximatif en ajoutant la liqueur alcaline, cm³ par cm³. Un second titrage donnera la quantité exacte de HONa $n/20$.

La méthode donne des résultats comparables à ceux des méthodes Pasteur et Laborde.

II. — *Mesure rapide da p_H approximatif d'un sol* : La mesure colorimétrique du p_H des sols, satisfaisante au point de vue de la précision du résultat, exige un temps assez long pour obtenir une clarification suffisante de la suspension.

Pour hâter cette clarification, Kuhn (7) préconise le sulfate de baryum.

L'addition de cette substance doit être faite en quantité importante. De plus, quoique beaucoup plus rapide, la clarification est souvent longue avec des sols très argileux.

Nous proposons la méthode suivante qui permet d'obtenir le p_H approximatif d'un sol avec une grande rapidité.

Dans 3 tubes à essai, on place 2 gr. de terre, 10 cm³ d'eau, 20 gouttes de colorant et 4 cm³ d'alcool isobutylique. On agite ; après une minute à peine de repos la couche d'alcool est séparée. On observe sa coloration.

Si la couche d'alcool isobutylique est trouble, on la clarifie très facilement comme dans le cas de la mesure de l'acidité d'un vin, par addition de quelques gouttes d'alcool éthylique.

Un échantillon de sol nous a donné une coloration bleue avec le bleu de bromophénol, orangée avec le rouge de méthyle et jaune avec le pourpre de bromocrésol.

Ainsi le p_H est, dans la zone du rouge de méthyle : 5 à 8, au delà de la zone du bleu de bromophénol : > 6 ; en deçà de celle du pourpre de bromo-crésol : < 7. Un examen plus attentif de la coloration du rouge de méthyle nous indique un p_H voisin de 7. La vérification électrométrique nous a donné 6,87.

Un autre échantillon donne une coloration de l'alcool isobutylique :

Jaune rosé avec le rouge de méthyle.

Jaune légèrement verdâtre avec la pourpre de bromocrésol.

Jaune franc avec le bleu de bromothymol.

Le p_H est dans la zone de rouge de méthyle : 5 à 8 et voisin de l'extrémité alcaline de cette zone ; au début de la zone du pourpre de bromocrésol $>$ 7. En deçà de la zone du bleu de bromothy-

(7) Kuhn, *Pflanzenernahrung, Dungung und Bodenkunde*, 1930, t. 18, p. 4.

mol < 8. L'examen des colorations du rouge de méthyle et du pourpre de bromocrésol nous indique un p_H plus près de 8 que de 7>7.5. La vérification électrométrique nous a donné 7,80.

Cette méthode ne permet pas de déterminations précises. Elle peut cependant rendre des services lorsque l'on a à faire des mesures rapides.

(Station Centrale d'Agronomie, Versailles.)

N° 7. — Etude de quelques sulfures de terres rares; par MM. PICON et COGNÉ.

(13.10.1931.)

Dans une publication récente (1) l'un de nous a montré que le sulfure de cérium pur s'obtient en traitant l'oxyde cérique par l'acide sulfhydrique au-dessus de 1500°, puis a déterminé certaines des propriétés physiques et chimiques de ce composé.

Nous indiquerons dans cette nouvelle note les résultats qui nous ont été fournis par des sulfures d'autres terres rares, ceux d'yttrium, de lanthane, de néodyme et de samarium.

Ces divers corps ont déjà été préparés par de nombreux savants en utilisant la voie sèche et l'action de l'acide sulfhydrique sur les oxydes (2) ou les sulfates anhydres (3), en général à des températures assez élevées. La pureté des sulfures obtenus par ces méthodes a été mise en doute; on constate, en effet, que, même préparés au rouge vif, ils renferment encore de 1 à 2 0/0 d'oxygène (4).

Récemment (5), on a préconisé, sauf pour l'yttrium, l'action de l'acide sulfhydrique sur les chlorures ; les résultats semblent meilleurs mais le procédé de préparation est assez délicat et, pour éliminer toute trace d'oxygène, il exige l'emploi d'acide sulfhydrique liquéfié qu'on laisse détendre dans un thermostat à basse température.

Les propriétés des sulfures ainsi isolés changent suivant qu'ils ont été préparés par une méthode ou par une autre; certains auteurs signalent leur instabilité à l'air et à l'eau et des densités faibles, voisines de 3,7, alors que d'autres fournissent des propriétés différentes.

Nous avons utilisé la méthode de préparation, mise récemment au point avec le sulfure de cérium (1), pour l'obtention des sulfures d'yttrium, de lanthane, de néodyme et de samarium. Nous rappelons que ce procédé consiste à traiter les oxydes par un courant

(1) Picon, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 684 ; *Bull. Soc. chim.*, 1931 (4), t. **49**, p. 709.

(2) Joye, *Arch. Sc. ph. nat.* Genève, 1913 (4), t. **36**, p. 41. — Sterba, *Ann. Chim. Phys.*, 1904 (8), t. **2**, p. 193. — Didier, *C. R.*, 1885, t. **100**, p. 1461.

(3) Muthmann et Stutzel, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 3413. — Erdmann et Wirth, *Lieb. Ann.*, 1908, t. **361**, p. 215. — Biltz, *Z. Elektroch.*, 1911, t. **17**, p. 668 ; *D. ch. G.*. 1908, t. **41**, p. 3341 ; *Z. anorg. Chem.*, 1911, t. 71, p. 431.

(4) Klemn et Rockstroh, *Z. anorg. Chem.*, 1927, t. **163**, p. 253.

(5) Klemn, Meisel et Vogel, *Z. anorg. Chem.*, 1930, t. **190**, p. 123.

d'acide sulfhydrique à haute température. On opère dans des nacelles de graphite et avec un four à résistance de graphite et étanche aux gaz. La température *finale d'attaque* doit être voisine de 1550° et même portée à 1600° dans le cas de l'yttrium dont l'oxyde paraît le plus difficilement transformable. On isole ainsi des composés très purs ne contenant plus d'oxygène.

Les résultats analytiques suivants ont été obtenus par la méthode de dosage indiquée à propos de sulfure de cérium (oxydation par le brome) mais en prenant la précaution supplémentaire de laisser refroidir les oxydes, après calcination d'une heure au moufle, dans le vide d'un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique.

	Trouvé			Théorie pour S^3M^2	
Sulfure analysé	S	Métal	Total	S	Métal
Yttrium	34,94	65,53	100,47	35,00	64,90
	34,84	65,43	100,27		
Lanthane	25,90	74,56	100,46	25,71	74,28
	25,28	74,78	100,06		
Cérium (1)	25,55	74,78	100,33	25,55	74,45
	25,60	74,63	100,23		
	25,43	74,91	100,34		
Néodyme	24,85	74,96	99,81	25,00	75,00
	24,98	75,25	100,23		
Samarium	24,29	75,61	99,90	24,23	75,77
	24,60	75,44	100,04		

Comme le sulfure de cérium, ces corps sont des solides fortement colorés, non cristallisés et en général fondus.

Le tableau suivant résume les propriétés physiques.

Sulfure	Aspect	Aspect microscopique	Densité du sulfure d_0^0	Poids moléculaire
Yttrium	Poudre jaune citrin terne	Vitreux, parties transparentes, incolores, à reflets jaunes verdâtres	3,910	274
Lanthane ...	Masse fondue noire brillante	Vitreux, parties transparentes, blanc jaunâtre très pâle	4,997	374
Cérium	Masse fondue rouge cinabre	Vitreux, parties transparentes rubis	5,184	376,45
Néodyme ...	Poudre jaune verdâtre	Vitreux, parties transparentes à reflets jaunes, très légèrement verdâtres	5,387	384,7
Samarium ..	Masse fondue noire brillante	Vitreux, parties transparentes, jaune rosé, teinte du bois de rose	5,729	397

La densité a été prise dans le tétrachlorure de carbone après pulvérisation et passage dans le vide ; les valeurs ont été obtenues à la température de 0° et par rapport à la densité de l'eau à 0°. On constate que la densité augmente nettement avec le poids moléculaire des sulfures.

Nous avons examiné l'action de la chaleur sur ces divers corps soit dans le vide jusqu'à 2200° avec le four à résistance de graphite décrit par l'un de nous en collaboration avec M. Lebeau (6), soit dans l'hydrogène ou l'azote jusqu'à 2800° dans le four nous ayant servi à la préparation des mêmes composés.

(6) Lebeau et Picon, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 1152.

Nous résumons encore nos déterminations dans le tableau suivant:

Sulfure	Chauffé dans le vide (1/1000° mm.)			Chauffe dans H. Perte de poids en 30 minutes à 2700°	Chauffe dans N. Perte de poids en 30 minutes à 2800°
	Fusion	Distillation	Perte de poids		
Yttrium....	Entre 1000 et 1950°	A 1900°	3 0/0 en 1 heure à 1900° (ne se désulfure pas à 2000°) 6 0/0 en 1 heure à 2000°	35 0/0 (Le résidu ne contient plus que 3 0/0 de soufre mais est très fortement carburé)	55 0/0 (Le résidu ne contient plus que 2 0/0 de soufre mais est très fortement carburé)
Lanthane ..	Entre 2100 et 2150°	A 1900°	3 0/0 en 1 heure à 1900° 6 0/0 en 1 heure à 2000° (se désulfure très lentement à 2100°) 20 0/0 en 1 heure à 2100°	30 0/0 (Le résidu contient encore 16 0/0 de soufre et est très peu carburé)	50 0/0 (Le résidu ne contient plus que 3 0/0 de soufre et se carbure faiblement)
Cérium	Entre 2000 et 2200°	A 2100°	2 0/0 en 1 heure à 2100° 4 0/0 en 1 heure à 2200° 25 0/0 en 1 heure à 2300° (Ne se désulfure pas à 2200° et lentement à 2300°)	28 0/0 (Le résidu ne contient plus que 12 0/0 de soufre mais n'est pas sensiblement carburé)	42 0/0 (Le résidu ne contient plus que 3 0/0 de soufre et se carbure faiblement)
Néodyme ..	A 2200°	A 2100°	1 0/0 en 1 heure à 2100° (Ne se désulfure pas à 2200° et très lentement à 2250°)	30 0/0 (Le résidu contient encore 12 0/0 de soufre et n'est qu'à peine carburé)	45 0/0 (Le résidu ne contient plus que 2 0/0 de soufre, il est carburé)
Samarium .	A 1900°	A 1800°	4 0/0 en 1 heure à 1800° 12 0/0 en 1 heure à 1900° 20 0/0 en 1 heure à 2000° (Se désulfure lentement à 2000°)	82 0/0 (Le résidu ne contient plus que 3 0/0 de soufre et est notablement carburé)	99 0/0

Ces différentes expériences montrent que les sulfures des terres rares sont des corps particulièrement réfractaires. Ceux de cérium et de néodyme ne se volatilisent qu'à partir de 2100° ; ceux de lanthane et d'yttrium à 1900° et celui de samarium au-dessus de 1800°. Les points de fusion s'échelonnent entre 1900° et 2200°. Enfin ces composés sont stables en présence du graphite, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'azote à haute température.

Leur décomposition dans le vide s'observe, et seulement très faiblement, pour une température de 2000° avec le sulfure de samarium, 2100° avec le lanthane, 2250° avec le néodyme et le cérium.

Après 30 minutes à 2700° dans l'hydrogène, la volatilisation est notable, la perte de poids varie entre 82 et 28 0/0 : la désulfuration est très accentuée pour les dérivés du samarium et de l'yttrium et s'accompagne d'une carburation. Les sulfures de lanthane, cérium et néodyme résistent mieux et ne perdent, approximativement, que la moitié de leur soufre

Après 30 minutes à 2800° dans l'azote la volatilisation est encore plus forte et varie entre 99 et 42 0/0. La désulfuration est très

accentuée pour tous les composés, mais la carburation reste faible pour le lanthane, le cérium et le néodyme.

L'ordre suivant lequel ces corps sont de moins en moins fusibles, volatils et attaquables est : samarium, yttrium, lanthane puis cérium et néodyme, ces deux derniers sur le même plan. C'est l'ordre des poids moléculaires sauf en ce qui concerne le samarium qui est le moins réfractaire bien que le plus lourd.

En résumé, les sulfures de terres rares s'obtiennent rigoureusement purs, exempts d'oxygène, dans le traitement des oxydes par l'acide sullhydrique à une température de 1500° à 1600°. Ces composés sont diversement colorés mais non cristallisés. Ils ont l'aspect vitreux avec des parties transparentes assez claires et diversement teintées. Leur densité varie de 3,91 à 5,729 et progresse avec le poids moléculaire. Les points de fusion s'échelonnent entre 1900° et 2200° ; la volatilisation dans un vide voisin du millième de millimètre de mercure s'effectue entre 1800° et 2100° et les températures de début d'attaque par le carbone sont comprises entre 2000° et 2250°. L'hydrogène, l'azote et l'oxyde de carbone sont d'abord sans action à haute température. Toutefois vers 2700°, dans ces différents gaz et en présence de carbone. la volatilisation et la désulfuration deviennent notables en s'accompagnant d'une carburation. Ces phénomènes ne se réalisent cependant encore que partiellement, spécialement avec les dérivés du lanthane, du cérium et du néodyme.

Après 30 minutes à 2800° ils s'accentuent fortement, en particulier pour la désulfuration.

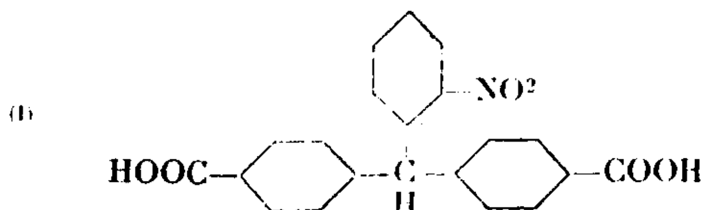
Sauf en ce qui concerne le sulfure de samarium qui est le corps le moins réfractaire de cette série, la stabilité de ces composés augmente avec le poids moléculaire en suivant donc l'ordre : yttrium, lanthane puis cérium et néodyme, ces deux derniers présentant des propriétés sensiblement équivalentes.

N° 8. — Sur l'o-nitro-p-diméthyl-triphényl-méthane; par I. TANASESCU et A. SILBERG.

(16.10.1931.)

Par la condensation du chlorure de benzylidène *o*-nitré, avec le toluène, en présence de Cl^3Al anhydre, on obtient l'*o*-nitro-*p*-diméthyl-triphényl-méthane, substance visqueuse qui, par oxydation engendre l'acide 2-nitro-4'-benzophénone-carbonique.

Des considérations théoriques sur les processus d'isomérisations photochimiques (1) nous autorisaient à admettre que les *o*-nitro-triphényl-méthanes ayant un caractère acide, comme par ex. l'*o*-nitro-*p*-dicarboxy-triphényl-méthane (I) :



(1) TANASESCU, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1468.

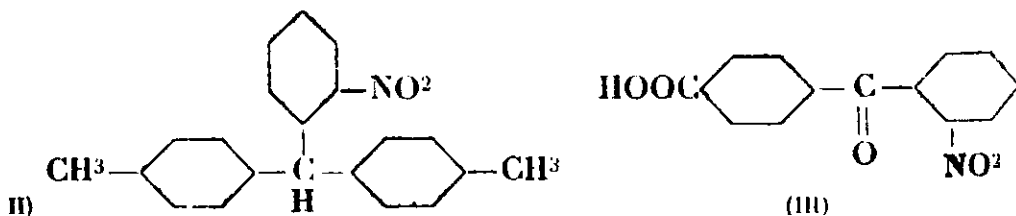
sont très résistants à l'action de la lumière, en opposition avec les *o*-nitro-triphényl-méthanes ayant un caractère basique (I).

Pour vérifier ces considérations nous avons essayé de faire la synthèse de l'*o*-nitro-*p*-dicarboxy-triphényl-méthane (I).

En condensant le chlorure de benzylidène *o*-nitré, avec le toluène, en présence de chlorure d'aluminium, nous avons obtenu l'*o*-nitro-*p*-diméthyl-triphényl-méthane (II).

Par l'oxydation de (II) on n'obtient pas (I), comme nous l'attendions, car (II) s'est montrée être très résistante aux agents oxydants.

En employant des oxydants plus énergiques (acide chromique en solution sulfurique) nous avons obtenu l'acide 2-nitro-4'-benzophénone-carbonique (III) :



substance déjà connue dans la littérature (2).

Partie expérimentale

o-Nitro-p-diméthyl-triphényl-méthane ($C^{21}H^{19}NO^{2}$).

Nous avons suivi, en général, pour cette synthèse, les indications de A. Kliegl (3).

A 5 gr. de chlorure de benzylidène-*o*-nitré, dissous dans 45 gr. toluène fraîchement distillé, on ajoute 6gr,25 de $Cl^{3}Al$ finement pulvérisé, par petites portions, pendant 3 heures. Chaque fois qu'on ajoute du chlorure d'aluminium, on agite fortement. On laisse ensuite le tout en repos trois jours. (Le vase est muni d'un tube avec $Cl^{2}Ca$.) La solution, d'abord jaune, vire vers le rouge et prend ensuite une coloration foncée.

On verse ensuite le tout dans l'acide chlorhydrique dilué (30 cm³ ClH conc. dans 200 cm³ d'eau) en refroidissant à la rigueur. On agite ensuite, la solution toluénique, dans un entonnoir à séparation, avec de l'acide sulfurique concentré et on sépare. On répète cette opération jusqu'à ce que l'acide sulfurique ne se colore plus. La solution toluénique est ensuite lavée avec de l'eau; puis desséchée avec $Cl^{2}Ca$ et après 12 heures débarrassée, par distillation, de la plupart du toluène. Le reste est évaporé sur le bain-marie. La substance reste sous la forme d'une masse visqueuse, qui n'a pas la moindre tendance à la cristallisation. On la purifie à l'aide d'alcool méthylique, en évaporant lentement la solution.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1647; CO^{2}, 0gr,4879; $H^{2}O$, 0gr,0906. — Trouvé :

(2) A. Kliegl, *D. ch. G*, t. **41**, p. 1849.
(3) A. Kliegl, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 4937.

C 0/0, 80,79; H 0/0, 6,15. — Calculé pour $C^{21}H^{19}NO^{2}$: C 0/0, 79,49 ; H 0/0, 5,99.

II. Subst., 0gr,1986; N, 7,8 à 23° sous 789 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,48. — Calculé pour $C^{21}H^{19}NO^{2}$: N 0/0, 4,41.

2-Nitro-4'-benzophénone-carbonique ($C^{14}H^{9}NO^{5}$).

L'o-nitro-*p*-diméthyl-triphénylméthane (II) n'est pas oxydé par l'acide azotique, ni par le $MnO^{4}K$ en solution acide ou alcaline.

On réussit l'oxydation à l'aide de l'acide chromique en solution sulfurique, de la manière suivante : 1 gr. de substance est traité dans un vase avec 10 gr. d'acide chromique dissous dans 18 cm³ d'eau. On ajoute 6 gr. $SO^{4}H^{2}$ conc. On maintient le tout en ébullition pendant 10-15 heures. Après ce laps de temps, on dilue, en ajoutant environ 100 cm³ d'eau, puis filtre et lave à l'eau. La masse brute est extraite avec une solution de carbonate d'ammonium légèrement chauffée. On filtre et on précipite par ClH. La substance est recristallisée dans l'alcool à 60°.

Le produit obtenu fond à 234-235° et est en tous points identique à celui de A. Kliegl (2).

Les analyses confirment aussi cette identité.

Analyses. — Subst., 0gr,00644 ; CO^{2}, 0gr,01459; $H^{2}O$, 0,00202. — Trouvé : C 0/0, 61,79; H 0/0, 3,52. — Calculé pour $C^{14}H^{9}NO^{5}$: C 0/0, 61,99; H 0/0, 3,32.

II. — Subst., 0gr,00899 : N. 0441 à 25° sous 730 mm. — Trouvé : N 0/0, 5.22. — Calculé pour $C^{14}H^{9}NO^{5}$: N 0/0, 5,16.

N° 9. — Sur la préparation de la butadione ; par S. C. J. OLIVIER.

(19.10.1931.)

Les principales méthodes pour la préparation de la butadione $C^{4}H^{6}O^{2}$ sont discutées et une nouvelle méthode, fondée sur l'action de l'acide azoteux sur l'isonitrosométhyléthylcétone, est décrite. La purification du diacétyle peut s'effectuer par la voie du composé $CH^{3}.CO.CO.CH^{3}.2PO^{4}H^{3}$. Quelques constantes ont été déterminées sur de la butadione ainsi purifiée.

Depuis quelque temps le diacétyle $C^{4}H^{6}O^{2}$ a pris une certaine importance au point de vue pratique et technique. En 1927 les Etablissements franco-hollandais Calvé, Delft (Hollande) (1) ont fait breveter l'aromatisation de la margarine (et du beurre) avec du diacétyle, substance que, d'après MM. van Niel, Kluyver et Derx (2), on doit, considérer comme le principe ou bien comme l'élément principal de l'arome du beurre. En outre M. Schmalfuss et Mlle Barthmeyer (3) ont attiré l'attention sur le fait que le diacétyle est un des principes aromatiques de plusieurs substances alimen-

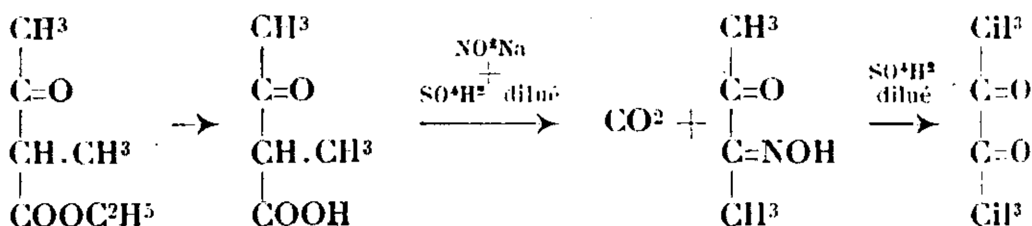
(1) Brevets hollandais 21747 du 3 décembre 1927 et 21292 du 19 novembre 1927, brevet français 664030 du 15 novembre 1928.

(2) *Biochem. Z.*, 1929, t. 210, p. 234.

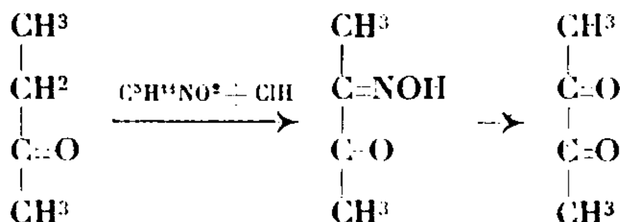
(3) Voir *ibid.*, 1929, t. 216, p. 330.

taires et condiments. On trouve une autre application du produit en question dans le brevet de M. Powarnin (4), qui veut l'utiliser dans la tannerie.

Il est donc important d'avoir une bonne méthode pour la préparation de la butadione, surtout si l'on tient compte de ce qu'à l'état impur ce corps se décompose facilement, ainsi que je le montrerai plus loin (5). D'après mon expérience les produits qu'on trouve dans le commerce sont en général impurs. Ainsi j'ai eu entre les mains un échantillon de provenance anglaise fourni par une firme hollandaise, qui ne contenait que 91 0/0 de diacétyle, renfermait 1,59 0/0 d'azote et montrait un point de solidification initiale de —9°,2, tandis que j'ai trouvé pour le point de solidification du diacétyle pur la valeur —2°,4. Parmi les méthodes mentionnées dans la littérature celle de von Pechmann (6), qui opère d'après le schéma :



et celle de Diels et ses collaborateurs (7), qui ont réalisé les transformations suivantes :



sont les mieux connues.

Depuis que la méthyléthylcétone est facile à obtenir c'est la dernière méthode qu'on suit généralement.

Diels et Jost (*loc. cit.*), en opérant de la manière ci-dessus, préparent en premier lieu la monoxime du diacétyle qu'ils isolent à l'état assez pur. Dans ce but le produit de la réaction du nitrite d'amyle et de l'acide chlorhydrique sur la méthyléthylcétone à une température de 50°, est traité par une solution refroidie d'hydroxyde de sodium et agité pendant une demi-heure. Puis la solution alcaline renfermant le composé sodique de l'oxime est épuisée plusieurs fois par une grande quantité d'éther afin d'éliminer l'alcool amylique et d'autres impuretés. Alors on précipite l'oxime en refroidissant la solution alcaline et en l'acidifiant au moyen d'acide sulfurique dilué. Enfin l'oxime est transformée en diacétyle d'après la méthode de von Pechmann (*loc. cit.*) c'est-à-dire, par une distilla-

(4) Brevet russe 3364 du 15 septembre 1924.

(5) Voir page 105 de cette communication.

(6) Von PECHMANN, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 3954.

(7) DIELS et JOST, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 3292. — DIELS et STEPHAN, *ibid.*, 1907, t. **40**, p. 4337. — Voir aussi DIELS et FARKAS, *ibid.*, 1910, t. **43**, p. 1958.

tion à plusieurs reprises en présence d'une très grande quantité d'acide sulfurique étendu, suivie de distillations réitérées en solution aqueuse saturée de sel marin, procédé fastidieux mais indispensable en tant que c'est par hydrolyse qu'on transforme l'oxime en diacétyle. Car l'hydrolyse s'effectue assez lentement et l'oxime non décomposée se volatilise notablement avec la vapeur d'eau. En outre le diacétyle (point d'éb. 88° environ) est facilement soluble dans l'eau.

Diels et Stephan (*loc. cit.*) ont simplifié la méthode de Diels et Jost. Sans l'épuiser par l'éther et sans isoler l'oxime ils diluent la solution alcaline, dont je viens de parler, ils la neutralisent et y ajoutent de l'acide sulfurique concentré, puis la distillent de la manière indiquée ci-dessus, mais en se servant d'un courant de vapeur d'eau. C'est cette méthode de Diels et Stephan qui est décrite amplement dans le traité bien connu de Victor Meyer et Jacobson (8). Cependant la simplification donnée par Diels et Stephan n'est pas du tout une amélioration. Dans le laboratoire de M. van der Burg à Wageningen, M. Koppejan, en suivant exactement la marche indiquée par ces auteurs, n'a pu obtenir qu'un diacétyle très impur. Je suis arrivé au même résultat. Après séchage et distillation fractionnée à plusieurs reprises la préparation obtenue d'après la méthode de Diels et Stephan ne contenait que de 66 0/0 de diacétyle. L'analyse, comme dans tous les cas qui vont suivre, se faisait selon les indications de van Niel (9). Cette méthode, fondée sur la formation du composé nickélique de la dioxime du diacétyle, composé très insoluble dans l'eau, fut seulement modifiée ainsi : on chauffe à 80° au bain-marie pendant 2 heures au lieu d'une heure; les résultats sont alors un peu plus élevés.

Il est évident que la présence de quantités notables d'impuretés dans le diacétyle préparé d'après Diels et Stephan doit être attribuée, au moins en grande partie, à ce que ces auteurs se sont abstenus d'épuiser la solution alcaline précitée par de l'éther ; c'est pourquoi des produits volatils comme de l'alcool amylique, de la méthyléthylcétone inaltérée, etc., restent dans le produit de la réaction. Aussi en répétant la préparation plusieurs fois, en épuisant la solution alcaline en question par de l'éther, j'ai obtenu après séchage et distillation fractionnée des produits notablement plus purs, contenant de 84 à 86 0/0 de diacétyle.

Le résultat est encore meilleur si l'on revient à la méthode de Diels et Jost, donc si l'on isole d'abord la monoxime. En isolant ce corps, en le purifiant (10) en outre avec soin et en le transformant

(8) Victor MEYER et Paul JACOBSON, *Lehrbuch der organischen Chemie* 2e édition, t. 1, 2, p. 833.

(9) *Biochem. Z.*, 1927, t. 187, p. 477.

(10) D'après Kalischer, *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 1518, on peut purifier la monoxime du diacétyle en la recristallisant dans le chloroforme, selon Diels et Jost, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 3293, en la recristallisant dans l'eau. D'après mon expérience la purification s'effectue plus efficacement si on la recristallise dans du tétrachlorure de carbone ou mieux encore, si on la soumet à une distillation dans le vide. A l'état pur elle fond à 75°,8-76°,5.

ensuite en diacétyle suivant la méthode de von Pechmann (*loc. cit.*), j'ai abouti à un produit qui, à l'état sec, montra une teneur en diacétyle de 98 0/0 et ce après une seule distillation du produit brut, dans laquelle on n'avait éliminé que de très petites quantités des premières portions et des dernières (quelques pour cent).

Récemment, en partant toujours de la méthyléthylcétone, Slotta et Jacobi (11) ont modifié la préparation de la monoxime du diacétyle. Au lieu de se servir du nitrite d'amyle ces auteurs font réagir un courant de nitrite d'éthyle sur une solution refroidie de méthyléthylcétone dans de l'éther, additionnée d'acide chlorhydrique dissous dans de l'alcool méthylique. La réaction terminée, ils évaporent avec précaution l'éther et l'alcool pour isoler la diacétylmonoxime.

J'ai comparé la méthode de Slotta et Jacobi à la préparation de la monoxime suivant Diels et Jost, celle-ci avec les petites modifications indiquées par Diels et Farkas (12) (durée de l'action du nitrite d'amyle et de l'acide chlorhydrique sur la cétone : 2 heures au lieu de 1 h. 1/2, épuisement par de la lessive refroidie pendant une heure au lieu d'une demi-heure). En suivant la marche de Diels, Jost, Farkas et en partant de la méthyléthylcétone pure de la maison Poulenc ou bien d'un échantillon de Schering-Kahlbaum j'ai obtenu des rendements variant de 49-53 0/0 de la théorie pour un produit brut, déjà assez pur (F. 72-74° au lieu de 75°,8-76°,5). Lorsqu'on augmente la quantité de nitrite d'amyle — les auteurs précités se servent de 79 0/0 environ de la quantité théorique — le rendement, que j'ai toujours calculé par 100 g. de méthyléthylcétone, diminue.

La méthode de Slotta et Jacobi peut donner des difficultés en ce qui concerne l'isolement de la monoxime. Les dernières portions d'alcool sont difficiles à éliminer par évaporation et quand on élève trop la température le produit de réactiou se décompose d'une manière presque explosive. C'est pourquoi j'ai suivi la marche de Slotta et Jacobi, mais en isolant la monoxime d'une façon analogue à celle indiquée par Diels et Farkas (13). Le rendement était alors de 65,5 0/0 de la théorie et ce pour un produit brut à point de fusion de 72-74° environ. Les frais de cette manière d'opérer n'étant pas plus élevés, je crois devoir la préférer à la méthode Diels-Jost, Farkas. Par distillation sous pression réduite du produit brut, l'isonitrosocétone s'obtient aisément et avec peu de pertes à l'état de pureté parlaite (F. 75°,8-76°,5).

Ainsi que je l'ai mentionné, la conversion de la monoxime en diacétyle est habituellement effectuée par hydrolyse au moyen d'acide sulfurique dilué, soit en suivant la méthode de von Pechmann (14), soit d'après celle de Diels et Stephan (15), méthodes qui ne diffèrent pas essentiellement l'une de l'autre. En partant chaque fois de 50 g. de diacétylmonoxime pure et en utilisant le procédé

(11) Slotta et Jacobi, *Z. anal. Chem.*, 1931, t. 83, p. 2.
(12) Voir note 7.
(13) *Loc. cit.*
(14) *D. ch. G.*, 1891. t. 24, p. 3954.
(15) *Ibid.*, 1907, t. 40, p. 4337.

assez fastidieux de l'hydrolyse suivant von Pechmann j'ai obtenu pour le diacétyle brut, renfermant encore assez d'eau et de petites quantités d'autres impuretés, des rendements variant de 60,4-65.6 0/0 de la théorie. Quand on modifie la concentration de l'acide sulfurique le rendement ne s'améliore pas. Après un séchage avec du chlorure de calcium et une distillation fractionnée j'ai obtenu des produits dont la teneur en diacétyle variait de 97,2 à 98,4 0/0 avec un rendement variant de 47,2 à 54,1 0/0 de la théorie (la quantité de monoxime étant prise comme base du calcul). Le produit préparé de cette manière contient toujours certaines quantités d'un composé azoté, même quand on le soumet à une distillation fractionnée à plusieurs reprises en se servant d'un tube à distillation fractionnée. Ainsi j'ai trouvé après une seule distillation des teneurs en azote variant de 0,61 à 0,84 0/0 (16) et 0,41 0/0 après 4 distillations et en utilisant un tube à distillation fractionnée.

Parmi les produits accessoires, qui, vu le rendement, doivent prendre naissance en quantité considérable dans l'hydrolyse, l'acide acétique prend la première place. En dosant cet acide j'ai trouvé une quantité correspondant à 30 0/0 du poids de la monoxime employée.

On peut éviter le procédé fastidieux de l'hydrolyse et — avec un meilleur rendement — obtenir un diacétyle, déjà plus pur à l'état brut, si pour la transformation de la monoxime en diacétyle on suit une marche tout à fait différente.

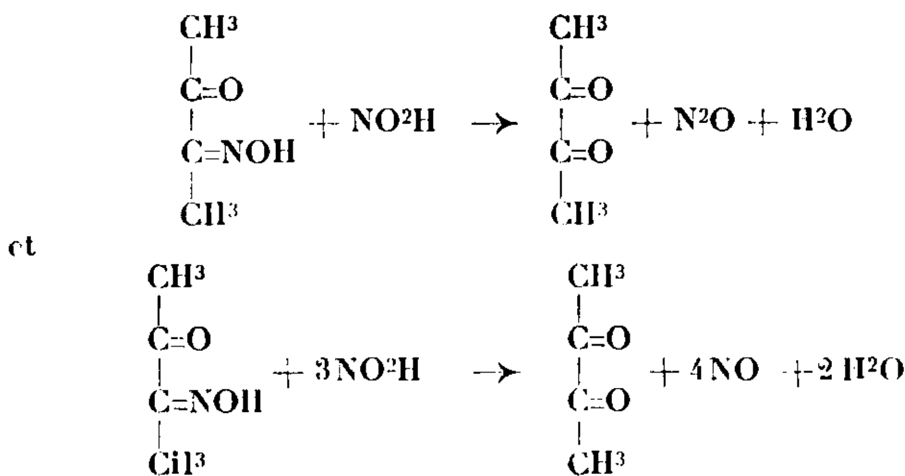
Je me suis efforcé d'abord de décomposer l'isonitrosométhyléthylcétone à l'aide de formaldéhyde ou de benzaldéhyde (17), mais sans succès. Cependant en solution acide le nitrite de sodium réagit facilement avec la monoxime en fournissant du diacétyle en quantité considérable.

J'ai cherché les conditions les plus convenables, en ce qui concerne la température, la concentration, le mode d'addition des composés réagissants, etc., et j'ai abouti à une façon d'opérer qu'on trouvera à la fin de ce mémoire. Qu'il me soit permis de faire remarquer ici que l'acide azoteux réagit aussi avec le diacétyle lui-même (de sorte qu'il faut éviter l'emploi d'un excès de cet acide) et que le rendement n'augmente que peu si l'on se sert de 3 molécules d'azotite au lieu d'une par molécule de monoxime (respectivement 71,9 0/0 et 75,2 0/0 de la théorie pour le produit brut). Néanmoins en se servant de 3 molécules de nitrite et en réagissant avec IK-amidon la réaction étant terminée, on ne trouve plus d'acide azoteux. On a donc l'impression que deux réactions peuvent avoir lieu, à savoir (18) :

(16) Dosé d'après Kjeldahl avec cette modification que, avant de chauffer, on laisse le diacétyle pendant 24 heures en contact avec l'acide sulfurique, le pentoxyde de phosphore et le mercure.

(17) Voir Lassar-Cohn, *Arbeitsmethoden für Organisch Chemische Laboratorien, Spezieller Teil*, 5e édition, p. 41.

(18) Dans la réaction avec de l'acide azoteux comme dans l'hydrolyse il se forme d'ailleurs de l'acide acétique comme produit accessoire. Mais dans la nouvelle méthode cet acide se forme en quantité notablement plus petite (9 g., p. 100 g. de monoxime employée).



J'ai obtenu le meilleur rendement en diacétyle en utilisant environ 2,5 molécules de nitrite par molécule de monoxime (81,9 0/0 de la théorie pour le produit brut) En outre le produit de la réaction est plus pur que dans le cas où l'on décompose l'oxime par hydrolyse. En séchant le produit brut obtenu au moyen de la nouvelle méthode et en le distillant ensuite en ne rejetant que de très petites quantités des premières portions et des dernières, j'ai obtenu des préparations, dont la teneur en diacétyle variait entre 98 0/0 et 99,4 0/0 et celle en azote entre 0,098 0/0 et 0,36 0/0. En soumettant ces préparations à une distillation fractionnée à plusieurs reprises en utilisant un tube à distillation fractionnée, la teneur en diacétyle et en azote change peu.

Mais on peut se procurer un diacétyle à l'état très pur, si l'on fait usage de l'observation suivante. Lorsqu'à la température ordinaire on mélange du diacétyle et de l'acide orthophosphorique, fondu à l'avance et ne renfermant pas ou presque pas d'eau, il se dégage une quantité de chaleur notable, la couleur jaune du diacétyle disparaît complètement ou presque et il se précipite un corps bien cristallisé, incolore ou faiblement coloré en jaune. En prenant p. e. 5 cm³ d'acide phosphorique pour 2 cm³. de diacétyle la masse se solidifie tout de suite presque complètement. Le nouveau composé étant très hygroscopique et décomposable à des températures plus élevées, il faut en le préparant, éviter autant que possible une élévation de la température et un contact avec l'humidité de l'air ambiant. Si à la température ordinaire on l'introduit dans de l'eau, il se décompose immédiatement en redonnant le diacétyle et l'acide phosphorique.

On le prépare de la façon suivante : Dans un flacon à large ouverture et bouché à l'émeri on introduit 40 gr. de diacétyle, puis on ajoute lentement 100 cm³ d'acide orthophosphorique liquide, en agitant fortement et en refroidissant le flacon au moyen de glace pilée et de sel marin jusqu'à ce que la température de la masse cristalline soit 15° environ. Alors on filtre à la trompe avec un entonnoir d'aspiration à filtrer avec plaque poreuse en verre d'Iéna soudée dans l'entonnoir et on lave deux ou trois fois avec de petites quantités d'acide phosphorique. La liqueur mère ne passant que très lentement par le filtre, on effectue la filtration à l'abri de l'hu-

midité de l'air e. a. en fermant l'entonnoir avec un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de verre qui laisse entrer de l'air rigoureusement sec.

Il est difficile d'analyser le composé en question à cause de son pouvoir hygroscopique et du fait qu'il contient de l'acide phosphorique comme liqueur mère. C'est pourquoi j'ai essayé d'en trouver la formule par la détermination de la courbe de solidification du système diacétyle-acide phosphorique, mais sans résultat, la combinaison du diacétyle avec l'acide phosphorique étant trop peu soluble et se décomposant trop facilement à des températures plus élevées. J'ai néanmoins pu démontrer que le diacétyle fixe 1 molécule d'acide phosphorique par groupe carbonyle, de sorte qu'on en vient à la formule :



$$CH^3COCOCH^3.2PO^4H^3.$$

Car, en agitant 1 molécule ou 3 molécules d'acide phosphorique par molécule de diacétyle la masse reste partiellement liquide à la température ordinaire, tandis qu'avec 2 molécules d'acide elle se solidifie tout de suite complètement. Le composé d'addition fond à 60°-69°,5 en se colorant.

Pour obtenir le diacétyle à l'état de pureté on prépare le composé $C^4H^6O^2.2PO^4H^3$ de la manière que je viens de décrire, puis on l'introduit dans de l'eau et on isole le diacétyle par salage et distillation, procédé dont je décrirai les détails à la fin de cette communication.

Analyse : $0^{gr},1176$ de diacétyle, analysé d'après van Niel avec la modification indiquée ci-dessus, ont donné : $0^{gr},1971$ de composé nickélique; trouvé : 99,9 0/0 de diacétyle ; $2^{gr},0389$ de diacétyle, analysé d'après Kjeldahl, avec la modification indiquée ci-dessus, ont exigé $0^{cm^3},27$ d'acide 1/10 *n* ; trouvé : 0,019 0/0 d'azote. Après 2 précipitations avec de l'acide phosphorique, on a trouvé pour le diacétyle régénéré une teneur en azote de 0,00 0/0.

D'après von Pechmann (19) le diacétyle reste liquide dans un mélange de glace pilée et de sel marin. Mais le produit pur que j'ai obtenu se solidifie facilement dans ces conditions. Il présente un point de solidification de −2°,4. Pour le poids spécifique j'ai trouvé la valeur $d_{15}^{15} = 0.9904$, pour le point d'ébullition 88-89° (750 mm.).

En outre le produit pur se montre notablement plus stable que ce n'est le cas pour des préparations moins pures. Ainsi j'ai trouvé pour une préparation obtenue selon la méthode de von Pechmann (20) et gardée dans l'obscurité dans un ballon scellé les valeurs suivantes pour la teneur en diacétyle :

Quelques jours après la préparation.......	97 0/0
97 — —	88.7 0/0 (83.8)
287 — —	71.2 0/0 (66.6)

Les chiffres en parenthèse se rapportent à un échantillon de la même préparation gardée aussi dans l'obscurité, mais cette fois dans un flacon bouché à l'émeri.

Toutefois un échantillon de diacétyle préparé d'après la nouvelle

(19) *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 3164.
(20) *Ibid.*, 1891, t. **24**, p. 3954.

méthode, purifié à l'aide d'acide phosphorique et gardé de la même façon (en ballon scellé) présenta encore une teneur en diacétyle de 99 0/0 120 jours après la préparation.

La diminution de la teneur en diacétyle coïncide avec une augmentation de la viscosité de sorte qu'on a probablement affaire ici à une polymérisation catalysée par la présence d'impuretés et de l'oxygène de l'air, tout comme on l'a constaté p. e. dans la polymérisation de l'isoprène.

En tenant compte de ce qui précède j'en viens à la méthode suivante pour la préparation du diacétyle. Dans un ballon, pourvu d'un réfrigérant ascendant et d'un tube en verre allant jusqu'au fond, on mélange 72 gr. de méthyléthylcétone, 200 cm³ d'éther ordinaire du commerce et 30 cm³ d'une solution méthylalcoolique de ClH à 20 0/0. Puis on refroidit le mélange en plaçant le ballon dans de la glace pilée et du sel marin. Pour la préparation d'un courant de nitrite d'éthyle, on dissout ensuite 240 gr. de nitrite de sodium dans 360 cm³ d'eau en chauffant doucement et on mélange cette solution avec 315 cm³ d'alcool éthylique à 95 0/0. Le tout est introduit dans un ballon de 2 litres environ pourvu d'un entonnoir à robinet et d'un tube pour l'écoulement du gaz. Ce dernier est relié au tube du premier ballon au moyen d'un tube en caoutchouc. En ayant soin que la température de la solution du nitrite de sodium reste à 30°-40°, on y fait entrer, en agitant de temps en temps, 900 cm³ d'acide chlorhydrique dilué (450 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 450 cm³ d'eau) de manière que tout l'acide soit consommé après 1 h. à 1 h. et demie (méthode de Slotta et Jacobi, *loc. cit.*).

Alors pour isoler la monoxime, on iutroduit la solution contenant le produit de réaction dans 200 gr. d'une solution aqueuse de HONa à 33 0/0 additionnée de 150 gr. de glace et l'on agite pendant une heure environ. Puis on épuise la couche aqueuse plusieurs fois par une grande quantité d'éther et l'on acidifie prudemment au moyen d'acide sulfurique dilué en évitant par un refroidissement rigoureux que la température dépasse 7° environ. La masse cristalline ainsi obtenue se composant de monoxime et de sulfate de sodium est filtrée à la trompe, lavée avec peu d'eau et fondue au bain-marie. Après refroidissement l'oxime s'est rassemblée à la surface. De l'eau-mère obtenue dans la précipitation de la monoxime et de celle obtenue après sa fusion, on peut encore recueillir par un épuisement par de l'éther des quantités notables du corps en question. En réuuissant ces divers produits on obtient, après séchage dans le vide, un produit brut assez pur fondant à 72°-74° avec un rendement de 66 0/0 environ de la théorie. On l'obtient avec un peu de pertes à l'état pur (F. 75°,8-76°,5), si on le soumet à la distillation sous pression réduite (à la trompe à eau, température du bain 105°-115° environ) ou bien que l'on recristallise dans du tétrachlorure de carbone.

La conversion en diacétyle s'effectue de la façon suivante. Dans un vase à filtrations chaudes, on introduit 50 gr. de monoxime dissous dans 1200 cm³ d'eau environ et l'on ajoute 85gr,4 de nitrite de sodium dissous dans 200 cm³ d'eau. Puis, en agitant mécani-

quement à une température de 15° environ, on introduit, à l'aide d'un entonnoir à robinet allant jusqu'au fond du vase, de l'acide sulfurique dilué (70 cm³ d'acide sulfurique concentré dilué par 200 cm³ d'eau, température 15° environ) de façon qu'en 10 minutes environ tout l'acide soit ajouté. On verse la solution ensuite dans un ballon et laisse reposer à la température ordinaire jusqu'à ce qu'elle ne présente plus la réaction des nitrites, ce qui exige quelques jours. Pour recueillir le diacétyle, on traite la solution par une grande quantité de sulfate de sodium anhydre et on distille jusqu'à ce qu'un échantillon du distillat ne se colore plus en brun quand on le chauffe avec une solution de soude caustique. Si au début de la distillation une partie du diacétyle surnage déjà à la surface du distillat, on le recueille au moyen d'un entonnoir à robinet. Puis on redistille le distillat aqueux, cette fois en se servant de sel marin pour le salage, on recueille denouveau le diacétyle surnageant à la surface du distillat et on répète la distillation avec du sel marin jusqu'à ce que tout le diacétyle soit isolé. Le rendement du produit ainsi obtenu est de 82 0/0 environ de la théorie. Alors on sèche le produit brut en l'agitant avec du chlorure de calcium pendant 2 heures environ, on filtre et on distille en ne rejetant que de très petites quantités des premières portions et des dernières. On obtient ainsi un produit contenant 98 à 99 0/0 de diacétyle et quelques dixièmes pour cent d'azote.

Dans le cas où l'on veut se procurer un produit à l'état pur, considérablement moins sujet à une polymérisation spontanée que le précédent, on opère de la façon suivante. 40 gr. du produit à 98 à 99 0/0 de diacétyle sont introduits dans un flacon à large ouverture, bouché à l'émeri. Puis on y ajoute lentement 100 cm³ d'acide orthophosphorique (fondu à l'avance, puis refroidi à la température ordinaire) en mélangeant rigoureusement et en refroidissant le flacon au moyen de glace pilée et de sel marin jusqu'à ce que la température du contenu soit de 15° environ. Alors on filtre à la trompe en utilisant un entonnoir d'aspiration à filtrer avec plaque poreuse en verre d'iéna soudée dans l'entonnoir, qui pendant la filtration est fermé avec un bouchon de caoutchouc pourvu d'un tube de verre qui laisse entrer de l'air soigneusement séché. Après avoir lavé deux ou trois fois avec de petites quantités d'acide phosphorique en essorant rigoureusement, on introduit la masse cristalline dans quelques centaines de cm³ d'eau additionnée d'une grande quantité de PO^4H^2Na et l'on distille. On recueille le diacétyle surnageant à la surface des premières portions du distillat, on distille jusqu'à ce que tout le diacétyle se trouve dans le distillat et on répète la distillation du distillat aqueux en utilisant du sel marin pour le salage jusqu'à ce que tout le diacétyle soit isolé. Après un séchage avec du chlorure de calcium, suivi d'une filtration et d'une distillation fractionnée on l'obtient à l'état de pureté (point de solidification : — 2°,4).

Il me reste à remercier en cet endroit M. K. Bouwman pour son aide dans ces recherches.

Wageningen (Hollande), laboratoire de Chimie organique de l'Institut Agronomique, octobre, 1931.

N° 10. — Stabilité comparée des isomères selon leur spectre d'absorption. Sur quelques transpositions intramoléculaires; par Mme RAMART-LUCAS et Mlle P. AMAGAT.

(27.10.1931.)

L'un de nous a donné antérieurement (*C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1301) des règles établissant un lien entre les stabilités comparées d'isomères susceptibles de se transformer l'un dans l'autre, et leur absorption dans l'ultra-violet. Ces règles permettent dans beaucoup de cas de prévoir des transformations intramoléculaires qui s'opèrent sous l'influence de la chaleur.

Dans le présent mémoire, nous exposons de nouveaux cas de transpositions que nous avions prévus selon ces règles. Les transpositions étudiées se produisent au cours de la déshydratation d'alcools primaires de formules générales $ArCH^2CH^2CH^2OH$ et $Ar.CH^2CH^2CH^2.CH^2OH$, $\frac{Ar}{R}{>}CH.CH^2OH$, $\frac{Ar}{Ar}{>}CH.CH^2OH$ et $Ar_3{\equiv}C.CH^2OH$, ou proviennent de l'isomérisation par la chaleur de carbures allyliques en carbures isoallyliques.

D'autre part nous avons fait l'étude spectrale dans l'U. V. de nombreux carbures (carbures allyliques et isoallyliques, diaryl-1.1-éthylènes et diaryl-1.2-éthylènes, diphényl-1.1-propène-1 et diphényl-1.2-propène-1) et du diphényl-2 2-éthanol-1 dont nous avions déjà indiqué les transformations intramoléculaires (*Ann. de Chimie*, 1927 (10), t. **8**, p. 263). Les phénomènes observés confirment les règles précédemment énoncées.

Dans la dernière partie, nous décrirons la préparation et certaines propriétés du *p*-méthoxyphényl-3-propanol-1 (anisylpropanol) et du dioxyméthylène-3.4-propanol-1 (pipéronylpropanol). Ces composés ont été préparés par réduction au moyen de sodium et d'alcool des éthers arylpropanoïques, eux-mêmes obtenus par hydrogénation en présence d'oxyde de platine des éthers arylidène-acétiques.

Il est de première importance en ce qui regarde les transpositions intramoléculaires, non seulement d'élucider le mécanisme de ces transpositions mais aussi de connaitre et de prévoir les conditions dans lesquelles tel ou tel isomère peut se former.

Abordant cette étude par une voie nouvelle, l'un de nous (1) a montré que la connaissance de l'absorption dans l'utraviolet de substances susceptibles de changer de structure permet généralement de prévoir les transformations intramoléculaires lorsque celles-ci se font sous l'influence de la chaleur.

Ce moyen d'investigation s'est montré rapidement fécond, et d'intéressantes transpositions qui jusqu'alors n'avaient jamais été envisagées purent être prévues puis observées. Citons en particulier la transformation de certains glycols en cétones (2), alors que leur

(1) Mme Ramart-Lucas, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1301.

(2) *Loc. Cit.*, Mme Ramart-Lucas et M. F. Salmon-Legagneur, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1848.

transformation en aldéhydes était seule connue, isomérisation des aldéhydes en cétones par la chaleur, migration de liaison éthylénique qui jusqu'ici n'avaient été obtenus que sous l'influence de certains réactifs (3) etc... Nous résumerons brièvement l'essentiel de cette étude.

Un certain nombre d'observations avaient permis de constater que lorsque deux substances A et A′ peuvent s'isomériser l'une dans l'autre, la vitesse de transformation est plus grande dans le sens A′ — A si, pour une même valeur du coefficient d'absorption, la fréquence qui correspond à A est plus grave que celle qui correspond à A′ ou plus brièvement si la branche ascendante de la courbe d'absorption de A est située plus près du visible que celle de A′.

Nous avions d'autre part constaté que, dans le cas où la chaleur de combustion est connue, celle du corps A est inférieure à celle du corps A′. D'après cela, la règle précédente correspondrait à la règle du déplacement de l'équilibre dont, en fait, on ne paraît pas s'être servi dans l'étude des transformations intramoléculaires, sans doute faute de données thermochimiques précises.

On sait en effet que lorsque deux corps A et A′ peuvent se transformer l'un en l'autre, et si A est celui dont la transformation est exothermique, il sera le plus stable aux basses températures ; en sorte que si A′ a été obtenu de façon quelconque, il suffira souvent d'élever un peu la température, ce qui réduit la durée de mise en équilibre, pour voir disparaître pratiquement ce corps A′ (nous supposons ici que la température est assez basse pour que A ne soit pas représenté pratiquement dans l'équilibre à température élevée où existe surtout le composé exothermique). Rappelons par exemple que la rapidité avec laquelle le mélange d'oxygène et d'ozone (ce dernier stable à haute température) s'approche du véritable équilibre dans lequel il y aurait peu d'ozone, négligeable à la température ordinaire, devient très importante à 400°.

Nous devons toutefois signaler que la théorie radiochimique actuelle semble suggérer une disposition inverse de celle qui a été en fait observée et il faut admettre que les bandes d'absorption qui déterminent les transpositions inverses ne sont pas celles, relativement proches du visible, que donne le spectrographe dans la région observée.

Ces recherches étendues au cas où un corps A peut, au cours d'une réaction produite par la chaleur, conduire à la formation d'isomères : B, C, D, .. susceptibles de se transformer l'un dans l'autre (et par suite admettre une même forme intermédiaire peu stable) ont permis les observations suivantes : si l'on soumet ce corps A à des températures croissantes, les corps B, C, D,.. apparaîtront dans le même ordre que celui du déplacement vers le visible de la première branche ascendante de leur courbe d'absorption.

En sorte que si l'on connait la position des courbes d'absorp-

(3) Mme Ramart-Lucas et M. Anagnostopoulos, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1626. — Mme Ramart-Lucas et Mlle Amagat, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 638.

tion des composés B, C, D,... et qu'on puisse former par chauffage le composé le plus stable à haute température, il sera possible d'obtenir les autres isomères en élevant la température de réaction (toujours dans le cas où le corps le plus endothermique n'existe pratiquement pas dans le véritable équilibre à la température considérée).

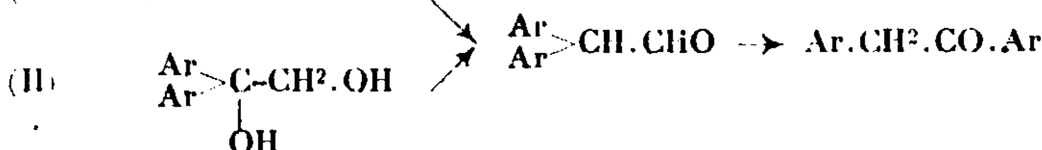
On était conduit à la suite de ces conclusions à envisager le cas où des corps A', A'', A'''... de structures différentes de A peuvent également donner, par chauffage les mêmes isomères B, C, D... Il devient évident d'après ce qui précède que si l'on élève graduellement la température de A', A'', A''',... les composés B, C, D... apparaîtront dans chaque cas dans le même ordre.

Dès lors les conclusions suivantes (vérifiées par l'expérience) s'imposent : la formation des corps B, C, D,... dépend peu de la structure des corps A, A', A''.... mais plutôt des conditions de température à laquelle ont lieu les transformations. Il s'ensuit que la migration de tel ou tel radical lors de la transformation des molécules A en un même composé B dépendra peu de leur nature même, mais surtout de la structure du corps B.

Citons quelques faits parmi les plus caractéristiques qui ont été observés au cours de ces recherches.

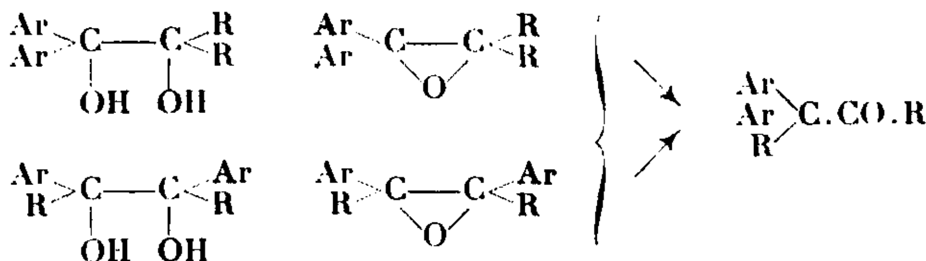
Les diarylglycols symétriques et dissymétriques (I) et (II), de structures différentes, donnent, les uns et les autres, un diarylacétaldéhyde quand on les déshydrate à température aussi basse que possible et une cétone quand on opère à une température plus élevée :



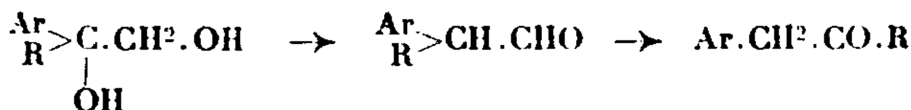


La branche ascendante des courbes d'absorption se déplace vers le visible dans l'ordre suivant : glycols, aldéhydes, cétones.

Si l'on s'adresse aux dialcoyldiarylglycols et aux oxydes d'éthylènes correspondants on observe un phénomène analogue quelle que soit la structure du glycol ou de l'oxyde d'éthylène, les glycols isomères et les oxydes d'éthylène correspondants donnent dans les mêmes conditions de température une même cétone :



Enfin nous citerons encore le cas des alcoylarylglycols qui soumis à des températures croissantes donnent d'abord l'aldéhyde puis à température plus élevée la cétone :



(La courbe d'absorption de ces composés se déplace vers le visible dans le sens glycol —➤ aldéhyde —➤ cétone).

Si par chauffage progressif de A l'apparition des isomères se fait dans l'ordre A —➤ B —➤ C —➤ D... il semble raisonnable de penser que dans les conditions où l'on observe seulement la transformation A —➤ C, la formation de ce dernier est précédée de celle de B. Il en serait de même dans le cas où l'on observe le passage direct A —➤ D, la formation de D à partir de A se ferait par l'intermédiaire de B et de C, instables dans les conditions de l'expérience. On pouvait également prévoir que si la série de transformations A —➤ B —➤ C —➤ D est obtenue en se plaçant dans certaines conditions de température les transformations B —➤ C —➤ D et C —➤ D seraient observées.

Ce sont ces considérations qui nous ont permis de prévoir un certain nombre de transformations en particulier celle des aldéhydes en cétone, et ainsi que nous le verrons plus loin, l'isomérisation de carbures éthylèniques.

Il est à remarquer que la température à laquelle a lieu l'isomésation B —➤ C (par exemple aldéhyde-cétone) est supérieure à celle qui permet la transformation A —➤ C (glycol-cétone). On pourrait concevoir l'explication de ce fait dans l'hypothèse suivante : lors du passage de B en C il faut d'abord amener les molécules B sous forme de molécules actives. Ceci peut se faire soit par chauffage direct (si l'on part de B lui-même), mais cela peut aussi se faire (si on part de A) à la faveur de la perte d'énergie interne de la molécule A subissant la transformation A —➤ B. On concoit que dans ce cas une activation par induction moléculaire favorise la transformation B —➤ C, à température plus basse, dans le système A —➤ B —➤ C.

En ce qui concerne le mécanisme de ces transformations intramoléculaires rappelons que l'un de nous en s'appuyant sur la notion de semi-valence proposée par Jean Perrin pour expliquer les réactions polymoléculaires, a montré combien simplement les transformations intramoléculaires peuvent être expliquéss par des migrations d'électrons entre atomes voisins.

Sous l'influence de la chaleur par exemple l'isomérisation A —➤ B se ferait suivant le processus : A serait susceptible de prendre une forme intermédiaire peu stable α dans laquelle certains atomes sont liés par des valences monoélectriques moins stables que les covalences. Cette molécule pouvant se transformer soit en molécule A soit en molécule B (4).

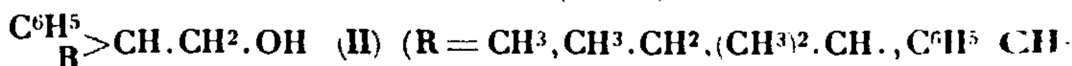
Nous exposerons ici d'une part un certain nombre de recherches qui ont été suggérées par les règles sus énoncées, et d'autre part l'étude spectrale de substances dont nous avions étudié les trans-

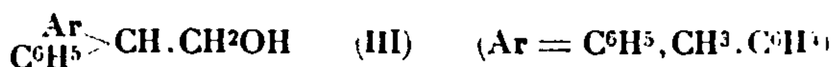
(4) Voir pour plus de détails Mme Ramart-Lucas, *C. R.*, 1927, t. 185, p. 561 et 718.

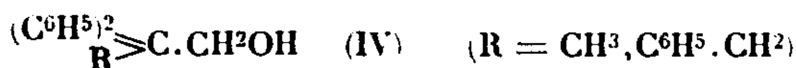
positions intramoléculaires et qui se sont toutes trouvées vérifier ces règles.

Nous avons étudié la déshydratation d'alcools primaires de formules générales :

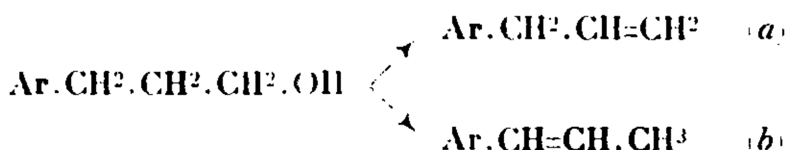








Par déshydratation les arylpropanols devraient conduire normalement à la formation de carbures arylallyliques (*a*). Si l'on envisage comme possible une migration de la double liaison il peut se faire un carbure arylisoallylique (*b*) :



L'étude de l'absorption de ces carbures a montré que la première branche ascendante de leur courbe d'absorption se déplace vers le visible dans l'ordre : carbure allylique (*a*) ⟶ carbure isoallylique (*b*).

Si les règles précédemment énoncées concernant le changement de structure des molécules par suite de migration d'atomes ou de radicaux peuvent aussi s'appliquer aux isomérisations résultant d'une migration de doubles liaisons, et si les deux carbures (*a*) et (*b*) admettent une même forme intermédiaire peu stable, en soumettant (5) à des températures croissantes on devait observer l'apparition du carbure (*a*) puis celle du carbure (*b*).

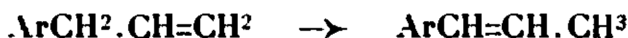
Comme conséquence, on pouvait prévoir la transformation possible du carbure (*a*) en carbure (*b*) par la chaleur, c'est-à-dire, par simple chauffage, provoquer la migration d'une liaison éthylénique.

La migration de doubles liaisons sous l'influence de réactifs (acides, bases) a été mainte fois observée. On l'a expliquée en admettant une fixatiou et une élimination successive de H^2O, mais à notre connaissance cette migration n'avait été constatée sous l'influence de la chaleur en présence de sulfate d'aluminium, que dans la transformation du butène-1 en butène-2 (6).

Nous avons effectivement observé les transformations prévues : chacun des alcools a donné les deux carbures (*a*) et (*b*) et nous avons par chauffage du carbure (*a*) obtenu du carbure (*b*) :

(5) Mme Ramart-Lucas et Mlle P. Amagat, *Ann. de Chimie*, 1927, [10], t. **8**, p. 263 à 328.

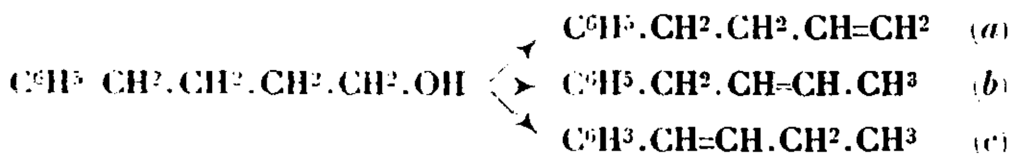
(6) Gillet, *Bull. Soc. chim. Belge*, 1920, t. **29**, p. 192-199.



Nous n'avons cependant pu obtenir dans aucun cas exclusivement soit l'un, soit l'autre de ces carbures, mais il s'est toujours formé un mélange en proportion variable suivant la température. Il est à présumer que la température à laquelle peut s'effectuer la déshydratation de l'alcool est supérieure à celle qui ne fournirait que le carbure allylique.

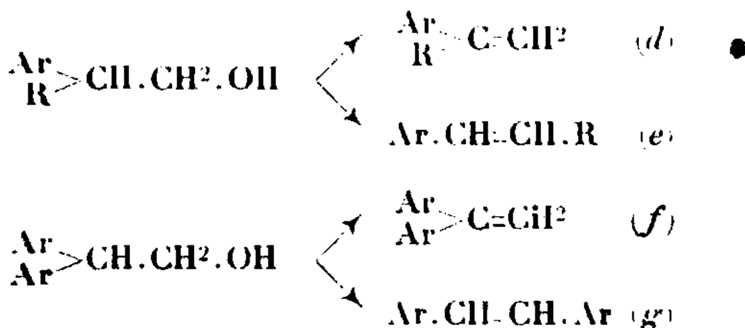
Nous avons ensuite étudié la déshydratation du phényl-1-butanol-4, dans lequel les groupes OH et C^6H^5 sont en 1.4. Nous avons également observé que, déshydraté par la chaleur, cet alcool ne conduit pas au carbure normal (*a*) mais donne un mélange de carbures contenant surtout de l'éthylstyrolène.

Or, ici encore, des trois carbures susceptibles de se former (*a*) sans migration, (*b*) et (*c*) avec migration de la double liaison :



c'est l'éthylstyrolène qui possède la branche ascendante de sa courbe d'absorption le plus près du visible (*c*).

Du point de vue chimique nous avions déjà étudié la déshydratation des alcools (II), (III) et IV et nous avions constaté dans tous les cas des phénomènes de transpositions qui, pour les deux groupes d'alcools (II) et (III) n'étaient pas imposés par des raisons de structure. En effet les alcools peuvent donner respectivement pour le groupe (II) le carbure (*d*) et pour le groupe (III) le carbure (*f*) dont la structure est la même que celle de l'alcool qui les a fourni :

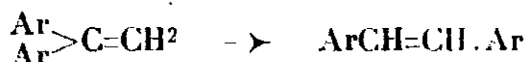


Or, en fait, nous avons toujours constaté la formation (parfois exclusive) des carbures (*e*) et (*g*) ayant une structure différente de celle de l'alcool dont ils dérivent.

Nous avons entrepris l'étude spectrale de tous ces carbures et les résultats sont entièrement conformes à ceux qui auraient pu être prévus par les règles données : le déplacement de la branche ascendante de la courbe d'absorption vers le visible a lieu dans l'ordre suivant :

Pour le groupe (II)........ alcool → carbure (*d*) → carbure (*e*)
— (III)....... alcool → carbure (*f*) → carbure (*g*)

Ces résultats nous ont permis de prévoir comme possible, puis d'observer, la transformation par la chaleur d'un carbure éthylènique dissymétrique (*f*) en un carbure symétrique (*g*) transformation qui à notre connaissance n'avait jamais été envisagée :



En ce qui concerne les alcools du groupe (IV), leur déshydratation est forcément accompagnée d'une transformation intramoléculaire, puisque l'atome de carbone en α vis-à-vis de celui qui porte le groupe OH ne possède aucun atome d'H.

Par déshydratation de ces alcools on pouvait prévoir que comme dans les cas précédents le carbure qui se forme en quantité prépondérante était, pour chaque alcool, parmi les carbures pouvant se faire, celui dont la courbe d'absorption se trouve le plus près du visible. Il en a bien été ainsi. Par déshydratation, ces alcools peuvent en effet donner les deux carbures (*h*) et (*i*) :



Il s'est surtout formé dans les deux cas étudiés du carbure (*i*) et c'est précisément celui dout la courbe d'absorption est située le plus près du visible.

La technique suivie pour effectuer les mesures d'absorption ont été décrites dans de précédents mémoires. Les courbes ont été tracées en portant en ordonnée le logarithme du coefficient d'absorption ε défini par relation : $I = I_0 . 10^{-\varepsilon c d}$ (*c* étant la concentration moléculaire de la solution étudiée et *d* l'épaisseur de la couche de liquide traversée par le rayon lumineux) et en abscisse les longueurs d'onde et les fréquences.

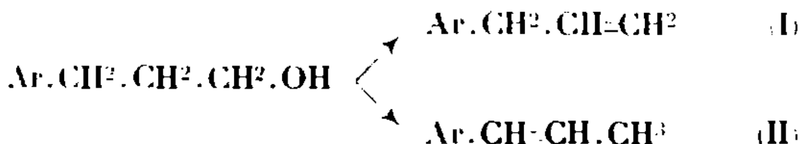
Le présent exposé comprendra trois chapitres concernant la partie expérimentale. Dans le premier nous donnerons les mesures d'absorption ; dans le deuxième nous traiterons la déshydratation des alcools et l'isomérisation des carbures, enfin dans le troisième nous exposerons la préparation des substances utilisées au cours de cette étude et nous décrirons les composés qui n'étaient pas encore connus.

Nous tenons à remercier très vivement Mme Grumez pour sa collaboration si dévouée. Nous désirons aussi dire à M. de Laire et à M. Delange combien l'aide qu'ils nous apportent en nous fournissant gracieusement les matières premières nécessaires à nos recherches nous est précieuse. Nous adressons à la Fondation Edmond de Rothschild l'expression de notre reconnaissance pour les moyens de travail qu'elle nous a donné.

Partie expérimentale.

Absorption des carbures arylallyliques Ar.CH^2.CH=CH^2 et *arylisoallyliques* Ar.CH=CH.CH^3

Par déshydratation, un arylpropanol Ar.CH^2.CH^2.CH^2.OH doit donner normalement un carbure allylique (6). Si l'élimination de H^2O est accompagnée d'une migration de la double liaison, il se forme un carbure isoallylique (II) :



Nous avons exposé dans l'introduction comment la connaissance de l'absorption de ces composés nous avait permis de prévoir non seulement la formation du carbure (II) à partir de l'alcool mais encore l'isomérisation par la chaleur du carbure (I) en carbure (II).

Nous donnons ici les courbes d'absorption de l'allylbenzène (1) et de l'isoallylbenzène (2); de l'isoallyltoluène (3); de l'anéthol (4); du safrol (5) et de l'isosafrol (6). A notre connaissance, avant nos recherches aucune mesure d'absorption n'avait été faite sur ces composés sauf pour l'isoallylbenzène (7).

Toutes ces substances ont été obtenues par synthèse. Si les carbures isoallyliques peuvent être assez facilement isolés à l'état pur, il n'en est pas de même en ce qui concerne leurs isomères. C'est en effet, avec beaucoup de difficulté, que l'on peut obtenir des échantillons de carbures allyliques exempts de carbures isoallyliques lesquels, très absorbants, peuvent modifier, même s'ils sont à l'état de traces, l'absorption des premiers. Nous avons aussi constaté que des mesures que nous avions effectuées antérieurement sur ces composés avaient été faites sur des corps qui n'étaient pas optiquement purs.

L'examen des graphiques montre que la branche ascendante de la courbe d'absorption des carbures iosallylés est plus près du visible que celle des carbures allylés isomères, et que l'intensité de l'absorption est beaucoup plus élevée pour les premiers que pour les seconds.

On voit également combien l'absorption propre de deux chromophores peut être modifiée lorsque deux chromophores sont liés directement. Dans le spectre des carbures Ar.CH=CH.CH^3 par exemple on ne trouve pour ainsi dire plus trace du spectre du radical Ar.

Il est à remarquer ici encore, que de deux isomères celui dont la courbe se trouve située le plus près du visible possède la chaleur de combustion la plus faible et se trouve être par suite l'isomère le plus stable aux basses températures.

(6) Mme Ramart-Lucas et Mlle P. Amagat, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 638.
(7) Ley, *C. Bl.*, 1919, t. **1**, p. 941.

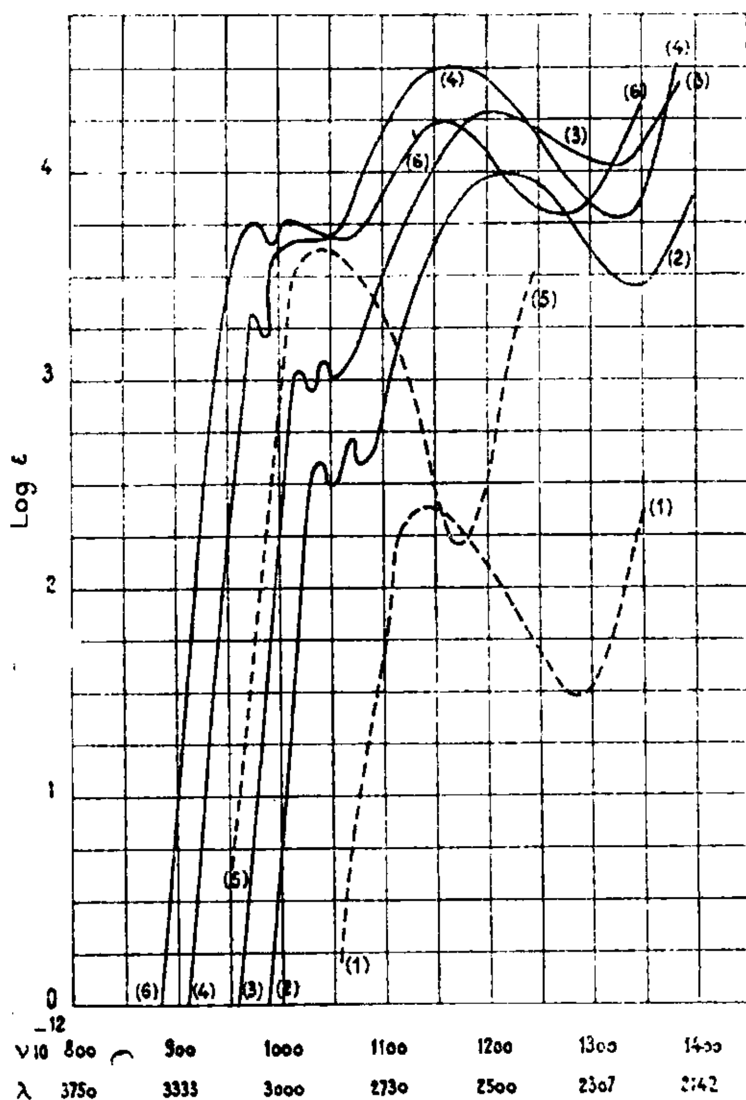


Fig. 1.

Auwers ayant mesuré la chaleur de combustion des phénylbutènes a en effet trouvé les valeurs suivantes :

$C^6H^5.CH{=}CH.CH^2.CH^3$	1346 gr. cal.	(I)
$C^6H^5.CH^2.CH{=}CH.CH^3$	1353 —	(II)
$C^6H^5.CH^2.CH^2CH{=}CH^2$	1356 —	(III)

Or, nous avons constaté que la courbe d'absorption de chacun de ces composés est déplacée vers le visible dans l'ordre suivant : carbure (III) ⟶ carbure (II) ⟶ carbure (I).

Absorption des carbures diaryl-1.1-éthylènes $\genfrac{}{}{0pt}{}{Ar.}{Ar.}{>}CH{=}CH^2$ et *diaryl-1.2-éthylènes* $Ar.CH{=}CH.Ar$.

Si l'on chauffe les diaryléthanols $\genfrac{}{}{0pt}{}{Ar.}{Ar.}{>}CH.CH^2.OH$ en présence d'anhydride phosphorique la déshydratation de l'alcool est accom-

pagnée d'une transposition intramoléculaire, et l'on obtient seulement le diarylstilbène symétrique.

Nous donnons ci-dessous (fig. 2) la courbe d'absorption du diphényl-2.2-éthanol ($C^{14}O^{14}O$) : courbe 1,
celles du diphényl-1.2-éthylène ($C^{14}H^{12}$) : courbe 2,
— phényl-1-tolyl-2-éthylène ($C^{15}H^{24}$) : courbe 3,
— phényl-1-anisyl-2-éthylène ($C^{15}H^{14}O$) : courbe 4,
— diphényl-1.1-éthylène ($C^{14}H^{12}$) : courbe 5,
— tolyl-1-phényl-1-éthylène ($C^{15}H^{14}$) : courbe 6,
— phényl-1-anisyl-1-éthylène ($C^{15}H^{14}O$) : courbe 7.

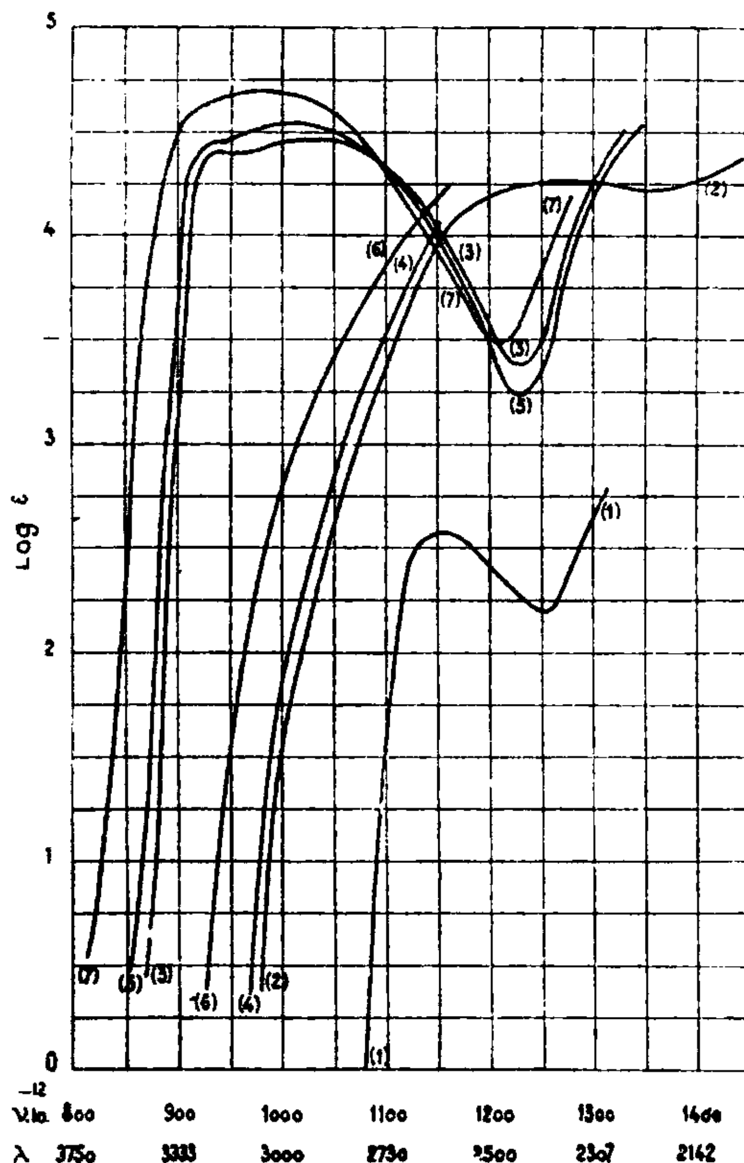


Fig. 2.

La courbe d'absorption du carbure symétrique est, comme on peut le voir, plus proche du visible que celle de son isomère dissymétrique.

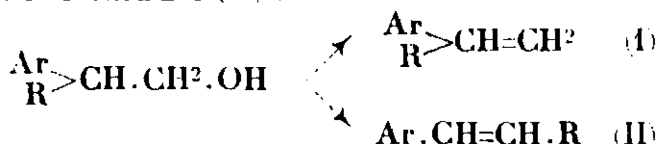
Comme pour les carbures précédents la connaisssance de la

position des courbes d'absorption des deux isomères nous a permis de prévoir que, par chauffage, le carbure dissymétrique peut être transformé en carbure symétrique.

L'absorption des deux premiers termes de cette série, les deux diphényléthylènes isomères avait déjà été étudiée par divers savants. Le stilbène par Ley (8), Castille (9), le diphényléthylène dissymétrique par Lardy (10).

Absorption des carbures arylalcoyl-1.1-éthylènes $\frac{Ar.}{R}>C=CH^2$ et *arylalcoyl-1.2-éthylènes* Ar.CH=CH.R.

Rappelons que la déshydratation par la chaleur (11), des alcools $\frac{Ar.}{R}>CH.CH^2OH$ conduit non pas au carbure qui devrait se faire normalement (I), mais que l'élimination de H^2O est accompagnée d'un changement de structure de la molécule et qu'il se forme en majeure partie le carbure (II) :



Nous avons mesuré l'absorption des carbures isomères (C^9H^{10}) du phényl-méthyl-1.1-éthylène $\frac{C^6H^5}{CH^3}>C=CH^2$ et phényl-méthyl-1.2-éthylène $C^6H^5.CH=CH.CH^3$ (voir figure 3).

Le phényl-1-propène-1 (courbe 2) possède la branche ascendante de sa courbe d'absorption plus près du visible que celle de son isomère le phényl-2-propène-1 (courbe (I).

Nous avons préparé les homologues supérieurs du méthylstyrolène et nous avons pu constater (ainsi que cela a déjà été observé dans différentes séries) (12), que l'allongement de la chaîne ne modifie que très peu l'absorption de ce carbure.

La mesure de l'absorption des carbures précédents avait déjà été faite par Ley (13). Ce savant a étudié l'influence exercée sur le styrolène, sur le stilbène et sur l'acide cinnamique par un groupe CH^3 fixé sur l'un des atomes de carbone doublement lié. Il observe en ce qui concerne le styrolène, que si la substitution a lieu en β, on observe un effet légèrement bathochrome, et si elle a lieu en α l'effet est hypsochrome.

Il est bien intéressant d'observer en effet combien la présence d'un groupe d'atome, par lui-même transparent et en apparence chimiquement indifférent, peut modifier l'absorption d'une molé-

(8) LEY, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 771.
(9) CASTILLE, *Bull. Acad. Roy. de Belgique* (5), 1926, t. 12, p. 498.
(10) LARDY, Thèse, Zurich, 1924 et Tables annuelles des constantes et données num. de Marie, 1927, t. VI, p. 429.
(11) Mme RAMART-LUCAS et Mlle AMAGAT, *loc. cit.*
(12) Mme RAMART-LUCAS, Mlle BIQUART et M. GRUNFELD, *C. R.*, t. 190, p. 1196.
(13) LEY, *C. Bl.*, 1919, t. 1, p. 946; et *D. Ch. G*, 1923, t. 56, p. 771.

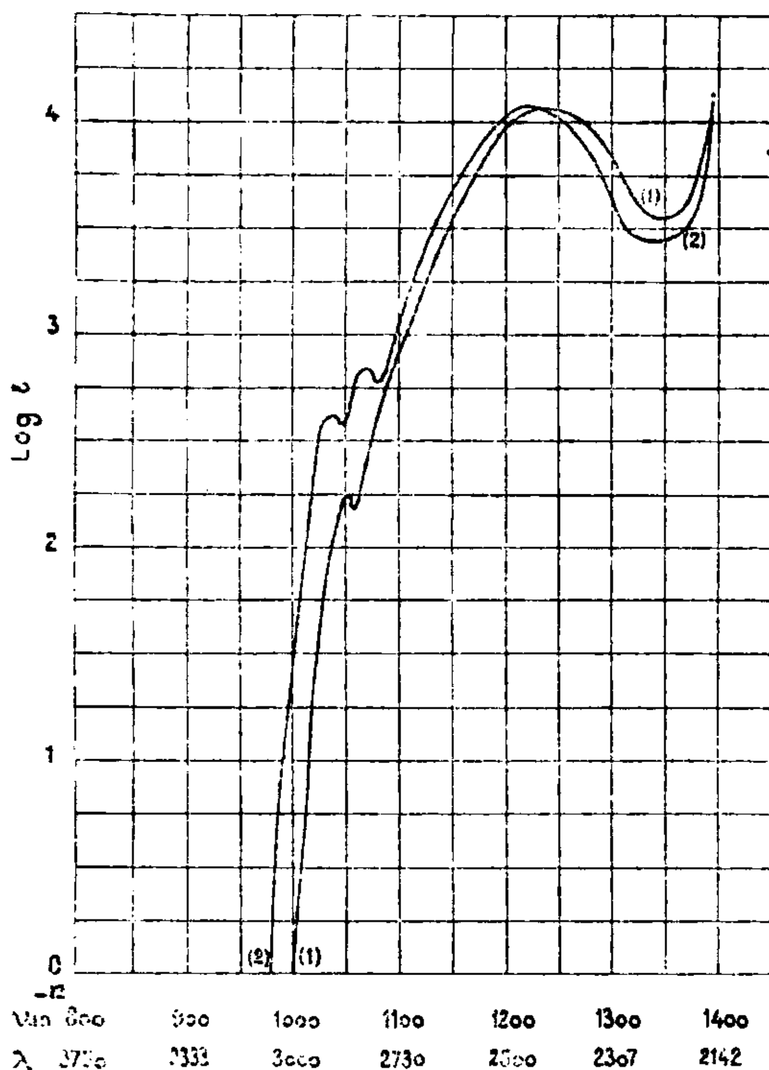
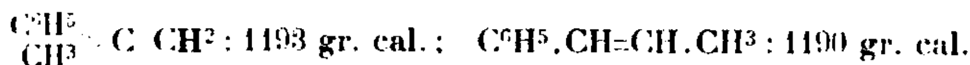


Fig. 3.

cule lorsqu'il se trouve fixé entre deux chromophores qui exercent une forte influence mutuelle (voir figure 3).

Ici encore l'isomère dont la courbe d'absorption se trouve le plus près du visible a la plus faible chaleur de combustion. Auwers a en effet trouvé les valeurs suivantes pour les chaleurs de combustion de chacun des carbures :

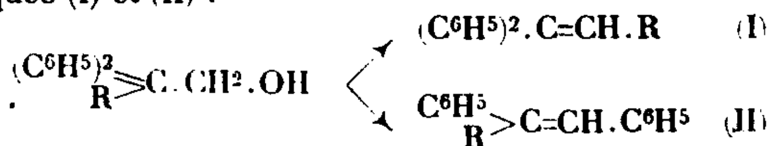


$\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}>C{:}CH^2$: 1193 gr. cal. ; $C^6H^5.CH{=}CH.CH^3$: 1190 gr. cal.

Absorption du diphényl-1.1-propène-1 $(C^6H^5)^2.C{=}CH.CH^3$ et *du diphényl-1.2-propène-1* $\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}>C{=}CH.C^6H^5$.

La déshydratation des alcools primaires diphénylalcoyl-2.2.2-éthanol-1 $\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\R\end{matrix}>C.CH^2OH$ ne peut se faire sans qu'il se produise un changement de structure, puisque l'atome de carbone voisin de celui qui porte la fonction alcool est entièrement substitué.

Par élimination de H^2O cet alcool peut donner deux carbures éthyléniques (I) et (II) :



Or, nous avons montré (14) que dans le cas où $R = CH^3$ ou $C^6H^5CH^2$, il se fait exclusivement le carbure (II), par déshydratation des alcools correspondants.

La mesure de l'absorption du diphényl-1.1-propène-1 $(C^6H^5)^2.C{=}CH.CH^3$ (courbe I) et du diphényl-1.2 propène-1 $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5}{CH^3}{>}C{=}CH.C^6H^5$ (courbe II) montre que c'est précisément celui dont la courbe d'absorption se trouve le plus près du visible (voir fig. 4).

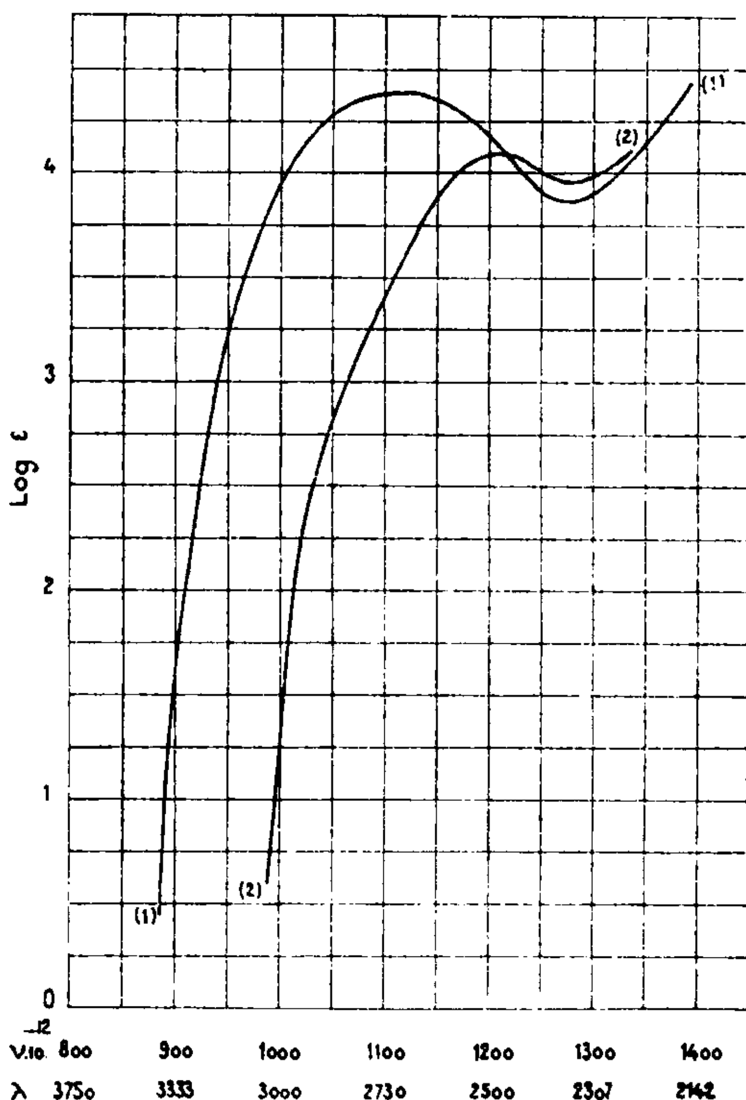


Fig. 4.

N'ayant pas assez de ces alcools pour les déshydrater par la chaleur, nous l'avons fait au moyen de P^2O^5 mais il est à prévoir

(14) Mme Ramart-Lucas et Mlle Amagat, *loc. cit.*

que le résultat eût été le même étant donnée la position respective des courbes d'absorption.

Déshydratation du phényl-3-propanol-1 et du phényl-4-butanol-1.

Nous avons déshydraté ces alcools en les distillant sur des agglomérés de terre d'infusoires. L'appareil employé et la technique suivie ont été décrits dans un précédent mémoire (15).

Les carbures obtenus ont été identifiés par la comparaison de leurs propriétés physiques (spectre d'absorption, P. Eb.) et chimiques (formation de dibromures cristallisés) avec celles des mêmes carbures obtenus par synthèse directe.

Déshydratation du phénylpropanol ($C^9H^{12}O$) : $C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2.OH$.

Les vapeurs de cet alcool passant sur des agglomérés de terre d'infusoires à la température de 280-300° ne se déshydratent sensiblement pas. Si l'on élève la température vers 400° à 500° la déshydratation est presque totale.

Le produit de la déshydratation est fractionné avec beaucoup de soin à la pression ordinaire. On sépare trois portions principales : l'une passant de 158° à 175°, une seconde de 175° à 230°, enfin quelques gouttes de produit passant à 230-232°, cette dernière portion est constituée par de l'alcool non déshydraté.

La première portion qui représente la presque totalité du carbure formé distillée à nouveau donne surtout un carbure distillant à 168-175°. Ce composé traité par du brome donne un dibromure cristallisé fondant à 66° et souillé d'un peu de dibromure liquide.

Nous avons, d'autre part, réalisé la synthèse des deux carbures pouvant se former par déshydratation de l'alcool : l'allylbenzène et l'isoallylbenzène.

Le premier de ces composés a été obtenu en traitant le bromure d'allyle par le bromure de phénylmagnésium. Ce composé bout à à 155° à la pression ordinaire et traité par le brome donne un dibromure liquide (nous verrons dans uu prochain mémoire que le carbure ainsi obtenu n'est jamais tout à fait pur et contient un peu de carbure isomère l'isoallylbenzène).

L'isoallylbenzène ou méthylstyrolène a été préparé en déshydratant le phényl-1-propanol-1 obtenu lui-même en condensant le bromure d'éthylmagnésium avec l'aldéhyde benzoïque. Il bout à 170-171° et, traité par le brome, donne un dibromure fondant à 66°. Ce dibromure a été identifié avec celui qui a été formé par l'action du brome sur le carbure provenant de la déshydratation du phényl-3-propanol-1.

D'autre part, des mesures spectrales ont montré que ces deux carbures possédaient sensiblement le même spectre d'absorption. Or, comme on peut le voir p. 116 les deux carbures isomères ont une absorption très différente.

De tout ce qui précède nous pouvons conclure que par déshydratation du phényl-3-propanol-1 il se forme surtout du méthylstyrolène.

Nous avons, d'autre part, traité à la température ordinaire le

(15) Mme Ramart-Lucas et Mlle P. Amagat, *loc. cit.*

même alcool par $SOCl^2$ en présence de pyridine et nous avons constaté que c'est le carbure normal qui se forme. L'opération a été réalisée dans les conditions suivantes :

L'alcool est dissous dans de la pyridine. Le ballon dans lequel se trouve le mélange est plongé dans un mélange de glace et de sel. A l'aide d'une ampoule à brome on introduit goutte à goutte $SOCl^2$. Après avoir introduit tout le chlorure de thionyle le mélange est abandonné pendant deux heures à la température ordinaire. On reprend ensuite par H^2O, on épuise à l'éther, la solution éthérée est successivement lavée avec ClH dilué, puis avec CO^3Na^2.

Le produit est rectifié et donne une fraction principale qui distille à 155-158°, on obtient une deuxième fraction qui distille de 215° à 222° et qui correspond à un mélange de chlorure et d'alcool, enfin il reste au fond du ballon une huile qui se décompose avec dégagement quand on essaie de poursuivre la distillation et qui contient très vraisemblement un sulfite $(C^6H^5.CH^2CH^2CH^2.O)^2SO$.

La première fraction donne un dibromure liquide. D'autre part, la mesure de l'absorption a montré qu'elle est constituée par de l'allylbenzène souillé de méthylstilbène.

Déshydratation du phényl-4-butanol-1 $(C^{10}H^{14}O)$.
$(C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2.O)^2OS$

Nous avons effectué l'étude de la déshydratation de cet alcool comme dans le cas précédent.

Au-dessous de 400° on n'observe pas une déshydratation complète et il faut soumettre les vapeurs de l'alcool à la température de 500° pour qu'il se déshydrate à peu près entièrement.

Le produit ainsi obtenu est fractionné. La presque totalité du distilllat passe à 186-192° à la pression ordinaire et à 76-80° sous 15 mm. Il est constitué par un carbure qui traité par le brome en solution chloroformique donne assez facilement un dibromure bien cristallisé fondant à 70°. Les cristaux baignent dans une huile que nous n'avons pu identifier.

Nous avons effectué la synthèse des différents carbures pouvant se former par déshydratation de l'alcool, et nous avons pu identifier le carbure que nous avons obtenu en déshydratant le phényl-4-butanol-1 avec le méthylstyrolène.

Ce carbure en effet bout à 188-190° à la pression ordinaire, et donne un dibromure fondant à 70°. Le mélange des deux bromures fond également à 70°.

Le point d'ébullition, l'action du brome, la mesure de l'absorption dans l'ultraviolet, nous permettent de conclure que le phényl-4-butanol-1 se déshydrate dans les conditions décrites en donnant surtout de l'éthylstyrolène (16).

Ainsi, au cours de la déshydratation la double liaison qui, normalement aurait dû se trouver en 1-2, s'est fixée en 3-4.

Ici encore le carbure qui se forme quand on déshydrate l'alcool à haute température, est celui dont la courbe d'absorption se

(16) Dans un prochain mémoire nous publierons les courbes d'absorption de ces différents carbures.

trouve le plus près du visible et c'est aussi celui de tous les isomères dont la chaleur de combustion est la plus faible ainsi qu'en témoignent les mesures effectuées par Auwers.

Isomérisation des carbures éthyléniques par la chaleur.

Les mêmes considérations qui nous avaient permis de prévoir la migration des liaisons éthyléniques au cours de la déshydratation des alcools primaires nous a également permis de prévoir la migration de la liaison éthylénique des carbures arylallyliques et l'isomérisation des diaryléthylènes dissymétriques en diaryléthylènes symétriques.

Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions expérimentales que pour déshydrater les alcools mais nous avons dû opérer à plus haute température et augmenter la durée de chauffe du carbure à isomériser en le faisant passer à plusieurs reprises sur le catalyseur.

Isomérisation des carbures arylallyliques $Ar.CH^2.CH{=}CH^2$
en carbures arylisoallyliques $Ar.CH{=}CH.CH^3$.

Nous avons fait passer les vapeurs du carbure sur les agglomérés de terre d'infusoires à la température d'environ 500° et cela à deux ou trois reprises.

L'identification des carbures obtenus a été faite comme lors de la déshydratation des alcools, par comparaison des points d'ébullition, mesure de l'absorption, étude des dibromures.

Nous avons ainsi constaté la transformation de l'allylbenzène en isoallylbenzène et de l'estragol en anéthol. En ce qui concerne le safrol nous n'avons pu isoler d'isosafrol il se fait des produits résineux qui ont empêché toute étude.

Isomérisation du diphényl-1.1-éthylène $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}{>}C{=}CH^2$
en diphényl-1.2-éthylène $C^6H^5.CH{=}CH.C^6H^5$.

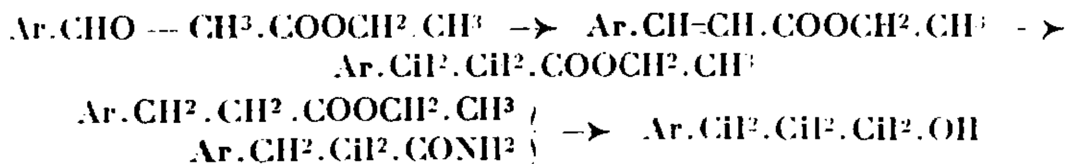
Nous avons opéré comme dans le cas précédent et nous avons pu isoler du stilbène fondant à 123°.

Préparation des aryl-3-propanols-1 $Ar.CH^2.CH^2.CH^2.OH$.

Pour effectuer la synthèse de ces alcools nous avons eu recours à la suite de réactions suivantes :

Nous avons préparé puis hydrogéné les éthers arylidène acétiques ce qui nous a donné les éthers arylpropanoïques. Nous avons ensuite réduit par le sodium et l'alcool soit les éthers ainsi obtenus soit les amides correspondantes.

Ces différentes réactions peuvent être représentées par le schéma :



Nous indiquerons brièvement les méthodes employées pour

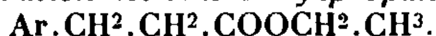
effectuer ces différentes synthèses et nous décrirons seulement les substances qui ne paraissent pas avoir été signalées dans la littérature.

Préparation des éthers arylidèneacétiques



Nous avons préparé ces composés, qui étaient tous connus, en condensant les aldéhydes Ar.CHO avec l'acétate d'éthyle pur en présence de sodium finement granulé d'après la réaction de Claisen (17) décrite longuement par Reychler (18).

Préparation des éthers arylpropanoïques



Ces éthers furent obtenus par réduction des éthers arylidèneacétiques au moyen de l'hydrogène gazeux en présence d'oxyde de platine, d'après la méthode d'Adams.

Le catalyseur est préparé par fusion oxydante du chlorure de platine commercial avec de l'azotate de sodium. Le corps à hydrogéner est mis en solution dans de l'alcool absolu contenant une faible quantité d'oxyde de platine ($0^{gr},2$ pour 5 gr. de produit). On agite mécaniquement dans un appareil clos comportant un gazomètre gradué à hydrogène. L'opération est finie quand l'absorption cesse. Le gazomètre indique un volume d'hydrogène absorbé un peu supérieur au volume théorique, par suite de la réduction d'abord de l'oxyde de platine en platine finement divisé, et de l'absorption de l'hydrogène par ce dernier; à la fin de l'opération on laisse déposer le catalyseur, on décante, on chasse l'alcool et le résidu est distillé.

Avant d'employer cette méthode nous avions essayé de réduire ces mêmes éthers, soit par l'hydrogène en présence de platine en milieu alcoolique, auquel cas on retrouve le produit inaltéré, soit au moyen de l'amalgame de sodium, mais, dans ce cas, nous avons constaté que la réduction était incomplète.

Nous avons préparé les deux éthers suivants qui à notre connaissance n'avaient pas encore été signalés :

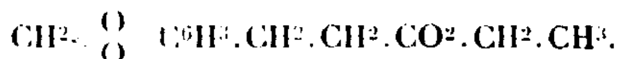
p-*Méthoxyphénylpropanoate d'éthyle* ($C^{12}H^{16}O^3$).



Obtenu dans les conditions précédemment décrites par réduction catalytique de l'anisylidène acétate d'éthyle, ce composé se présente sous la forme d'un liquide incolore d'odeur assez agréable et qui bout à 152-153° sous 12 mm.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1765$; CO^2, $0^{gr},4475$; H^2O, $0^{gr},1222$. — Trouvé : C 0/0, 69,1; H 0/0, 7,7. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O^3$: C 0/0, 69,23; H 0/0, 7,69.

3.4-*Dioxyméthylènephénylpropanoate d'éthyle* ($C^{12}H^{14}O^4$).



(17) CLAISEN et CRISMER, *Ann. Chem.*, 1883, t. **218**, p. 135.
(18) REYCHLER, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1897, t. **17**, p. 515.

Obtenu par réduction du pipéronylidène acétate d'éthyle, cet éther est un liquide incolore, d'odeur agréable, qui bout à 180 sous 15 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1650; CO^2, 0gr,3935; H^2O, 0gr,0987. — Calculé pour $C^{12}H^{14}O^4$, : C 0/0, 64,9; H 0/0, 6,34. — Trouvé : C 0/0, 65,0; H 0/0, 6,6.

Préparation des aryl-3-propanols-1 Ar.CH^2.CH^2.CH^2.OH.

On peut obtenir ces composés en réduisant par le sodium et l'alcool soit les éthers soit les amides correspondants.

Nous avons expérimenté les deux méthodes afin de comparer les rendements obtenus dans chaque cas. Nous avons effectué ces réductions de la façon suivante :

Dans un grand ballon, muni d'un bon réfrigérant ascendant, on introduit la substance à réduire et de l'alcool absolu (cinq fois le poids de sodium employé) on projette en une seule fois douze atomes de sodium (au lieu de quatre qu'exige la théorie) soigneusement décapé. La réaction est tumultueuse. Dès que le dégagement d'hydrogène est ralenti on chauffe le tout au bain métallique vers 130° en ajoutant un peu d'alcool à 95° pour achever de faire disparaître le sodium si cela est nécessaire. On laisse refroidir le mélange, on ajoute ensuite une quantité d'eau suffisante pour dissoudre l'éthylate, on chasse l'éthanol au bain-marie. On ajoute un peu d'eau au résidu et l'on épuise le tout plusieurs fois avec de l'éther.

La solution alcaline aqueuse traitée par de l'acide chlorhydrique donne un peu d'acide provenant de la saponification de l'éther ou de l'amide.

Si c'est une amide qui a subi la réduction, la solution éthérée est agitée avec de l'acide chlorhydrique dilué au 1/5 pour enlever l'amine qui a pu se former à côté de l'alcool. La solution aqueuse chlorhydrique est décantée. D'autre part, on distille l'alcool éthylique précédemment récupéré sur un peu d'acide chlorhydrique pour retenir l'amine ayant pu être entraînée. Les solutions acides sont réunies. On en extrait l'amine par des moyens appropriés.

La solution éthérée qui ne contient alors que des produits neutres est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée, et l'éther est chassé au bain-marie. Le résidu est ensuite distillé sous pression réduite.

Le phényl-1-propanol-1 était déjà connu, nous ne décrirons que l'anisyl et le pipéronylpropanol.

p-Méthoxy-phényl-3-propanol-1 : ($C^{10}H^{14}O^2$).


CH^3.O.C^6H^4.CH^2.CH^2.CH^2.OH (anisylpropanol).

La réduction de l'éther par le sodium et l'alcool donne l'alcool cherché avec un rendement de 40 0/0. Une grande partie de l'éther est saponifiée. Si au lieu de réduire l'éther on prend l'amide, le rendement en alcool pur est de 60 0/0.

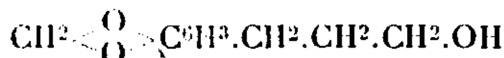
L'alcool ainsi obtenu fond à 26°, bout à 162° sous 15 mm. ; il est soluble dans les solvants usuels.

Analyse. — Subst., 0gr,1679 : CO^2, 0gr,4450 ; H^2O, 0gr,1291. — Calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$: C 0/0, 72,4 ; H 0/0, 8,4. — Trouvé : C 0/0, 72,7 ; H 0/0, 8,2.

Traité par de l'isocyanate de phényle, cet alcool donne après quelques heures de contact une phényluréthane qui, purifiée par cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne, fond à 67°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Subst., 0gr,2461; SO_4H^2 $n/10 = 8,0$ cm³. — Trouvé : N 0/0, 4,5. — Calculé pour : $C^{17}H^{19}O^3N$, N 0/0, 4,38.

3.4-Dioxyméthylènephénylpropanol ($C^{10}H^{12}O^3$)



$CH^2 <^{O}_{O}> C^6H^3.CH^2.CH^2.CH^2.OH$

Ici encore la réduction de l'amide donne de meilleurs rendements que la réduction de l'éther : dans le premier cas, en effet, le rendement est de 50 0/0 et dans le deuxième cas de 25 0/0 de la théorie.

Cet alcool bout à 180° sous 13 mm. C'est un liquide peu odorant, incolore, assez visqueux, qui ne cristallise pas, même à basse température.

Analyse. — Subst., 0gr,1422; CO^2, 0gr,3437; H^2O, 0gr,0857. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O^3$: C 0/0, 66,36; H 0/0, 7,1. — Trouvé : C 0/0, 66,5; H 0/0, 6,7.

Il donne une phényluréthane soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et qui, purifiée par cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne, fond à 97°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Subst., 0gr,2123; ClH $n/10$ = 6,6 cm³. — Trouvé : N 0/0, 4,44. — Calculé pour $C^{17}H^{17}O^4N$: N 0/0, 4,6.

En résumé, conformément à ce qui avait été prévu par certaines règles concernant la stabilité comparée des isomères selon leur spectre d'absorption, nous avons montré que :

a) La déshydratation par la chaleur d'alcools primaires du type : $Ar.CH^2.CH^2.CH^2.OH$ et $Ar.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.OH$ conduit non pas aux carbures $Ar.CH^2.CH{=}CH^2$ et $Ar.CH^2.CH^2.CH^2.CH{=}CH^2$ qui devraient normalement se former mais donne surtout les carbures dans lesquels la liaison éthylénique se trouve le plus près du radical Ar., c'est-à-dire $Ar.CH{=}CH.CH^3$ et $Ar.CH{=}CH.CH^2.CH^2.CH^3$.

b) Les carbures allyliques $Ar.CH^2.CH{=}CH^2$ peuvent être transformés par chauffage en carbures isoallyliques.

c) D'autre part l'étude de la déshydrat. d'alcools $^{Ar}_{R}>CH.CH^2OH$ $^{Ar}_{Ar}>CH.CH^2OH$ faite antérieurement confirme les règles sus-indiquées. Les carbures formés ne sont pas des produits normaux de la déshydratation de ces alcools, mais des carbures ayant une structure différente et la courbe d'absorption de ces derniers est plus proche du visible que celle des carbures normaux.

d) La déshydratation des alcools $^{(C^6H^5)^2}_{R}>C.CH^2OH$ pour lesquels la transformation intramoléculaire est une nécessité structurale, donne exclusivement le carbure $^{C^6H^5}_{R}>C{=}CH.C^6H^5$ dont la courbe d'absorption est plus près du visible que celle de son isomère $(C^6H^5)^2.C{=}CH.R$ qui pouvait également se former.

N° 11. — Un réactif très sensible des hydrazines et composés analogues; par E. MONTIGNIE.

(31.10.1931.)

Dans une note antérieure (1), j'ai indiqué, à propos d'un réactif très sensible de l'ion molybdate, la possibilité de déceler la présence de traces de phénylhydrazine dans une solution au moyen du molybdate d'ammonium acidulé par l'acide sulfurique qui donne à chaud une coloration bleue dont la limite de sensibilité est 0gr,00006.

En étudiant les diverses réactions de l'anhydride sélénieux, j'ai été amené à utiliser ce corps pour caractériser des traces d'hydrazines ou de composés contenant le même groupement —NH-NH^2.

1° On sait que l'hydrazine — NH-NH^2 donne avec une solution d'anhydride sélénieux à chaud un précipité de sélénium rouge.

2° La phénylhydrazine C^6H^5-NH-NH^2 en solution aqueuse donne à froid une coloration rouge puis un précipité de sélénium. Si on opère avec une solution de phénylhydrazine très diluée on obtient du sélénium colloïdal.

En faisant la réaction avec 5 cm^3 d'une solution d'anhydride sélénieux à 4 0/0 la limite de sensibilité est 0gr,00025.

3° Les composés suivants contenant le groupement -NH-NH-donnent aussi une réaction très sensible.

Le chlorhydrate de semicarbazide $CO<^{NH^2}_{NH-NH^2}$. ClH donne une réaction dont la limite de sensibilité est de 1/10 de milligramme.

La cryogénine ou phénylsemicarbazide $CO<^{NH^2}_{NH-NH-C^6H^5}$ ne peut être décelée qu'à partir du milligramme.

Inversement, la solution aqueuse de phénylhydrazine peut servir à rechercher des traces d'anhydride sélénieux. 2 ou 3 gouttes de phénylhydrazine ajoutées à 10 cm^3 d'eau acidulée par ClH donnent avec une solution d'anhydride sélénieux à chaud du sélénium colloïdal. La limite de sensibilité de la réaction est 0gr,0004, soit en Se : 0gr,0003 environ.

N° 12. — Variation du point de décongélation des huiles minérales accompagnant des changements de leur état. Trempe des huiles; par M. Paul WOOG, Mlle Emilie GANSTER et Mlle Fanny COULON.

(12.11.1931).

Les variations de la consistance des huiles aux basses températures sont difficiles à étudier. Les mesures se heurtent à des irrégularités s'opposant à toute précision. En particulier, l'évaluation de la température de décongélation — déjà beaucoup mieux observable que la température de congélation — présente de continuelles anomalies.

Grâce à une méthode nouvelle et à un appareil sensible et fidèle, il a été possible de constater que les anomalies sont systématiques. Brusquement refroidies, les huiles se solidifient sous forme vitreuse

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. 45, p. 128.

instable, qui tend vers un état stable, en acquérant progressivement un état cristallin, lorsque le relèvement de la température le permet. Ce phénomène est analogue à celui d'une *trempe* suivie de *recuit*. L'origine des anomalies est ainsi expliquée et il devient possible d'en limiter les manifestations.

L'un de nous a indiqué (1) une méthode et un dispositif permettant d'obtenir dans des conditions clairement définies le point de décongélation des corps gras, c'est-à-dire la température à laquelle l'échantillon préalablement congelé à fond, puis réchauffé progressivement dans des bains de même volume, à une allure constante, passe, sous une charge donnée, d'une viscosité infinie à une viscosité déterminée, encore très grande, mais appréciable. Les mesures se sont montrées fidèles, si bien qu'il nous a été possible de mettre en évidence certaines anomalies présentées par les huiles minérales et plus encore par les mélanges qui les renferment, telles les huiles employées en chronométrie.

Nous avons d'abord étudié des mélanges d'huiles de paraffine et d'huile de pied de mouton, en particulier un mélange de :

A	Huile de paraffine 4689	60
	Huile de pied de mouton.........	40

Ce mélange avait une densité apparente de 0,8955 à 15°, par rapport à l'eau à + 4° et un coefficient de viscosité absolue cinématique de : 4,09 à 0° ; 1,139 à 19°,8 ; 0,547 à 35°.

L'huile de pied de mouton se décongelait à + 0°,25.

L'huile minérale naphténique 4689 avait les caractéristiques suivantes : $D_4^{15} = 0,8852$;

Coefficient de viscosité cinématique = 10,25 à 0° ; = 0,81 à 35°.

Décongélation : environ — 23°.

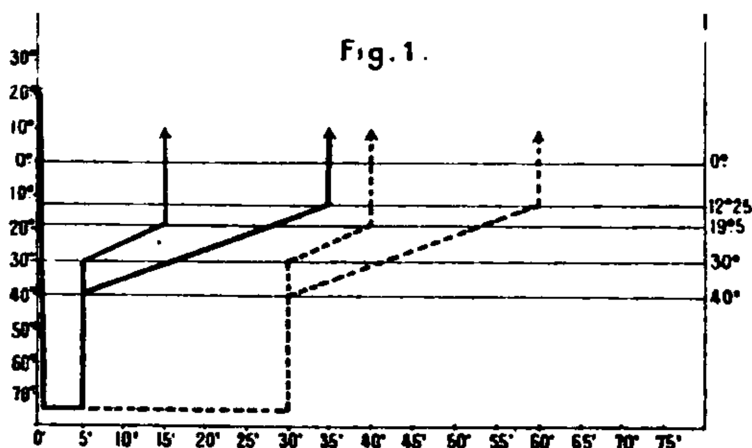
Ce mélange A était congelé dans notre appareil en plongeant rapidement celui-ci dans un bain d'acétone additionné d'un large excès de neige carbonique ($t = -75°$). On laissait l'appareil à cette température pendant 5 minutes, puis il était transféré aussi vite que possible daus un bain d'acétone refroidi soit à — 30° soit à — 40°. Ces bains étaient régulièrement agités et on laissait leur température remonter peu à peu ; on notait le point de décongélation obtenu.

On doit maintenir l'échantillon un temps suffisant dans le bain d'acétone à — 75° pour que la congélation ait le temps de s'effectuer à fond, car les huiles solidifiées sont mauvaise conductrices de la chaleur. Nous avons observé qu'un séjour de 2 minutes pouvait conduire à certaines irrégularités, mais la durée de 5 min. que nous avons adoptée nous a donné des résultats satisfaisants.

Daus ces conditions, on constate un écart très net entre les nombres trouvés. Les températures de décongélation des essais effectués dans les bains de réchauffement ajustés à — 30° au début des expériences, sont plus basses que les températures de décongélation réalisées à partir des bains à — 40°. A de faibles variations près, ces températures ont été de — 19°,5 lorsqu'on utilisait le bain

(1) Paul Woog. *Ann. Combustibles Liq.*, 1929, t. 3, p. 492.

à — 30°, et — 12°,25 si on employait le bain à — 40°. La figure 1 montre le schéma de ces essais.



Nous avons vérifié qu'en prolongeant jusqu'à 30 minutes l'action à — 75°, les résultats étaient les mêmes et que les écarts relevés entre les points de décongélation suivant la température des bains de réchauffement subsistaient entièrement (*fig. 1*). Mais, si la congélation à — 75° est maintenue une heure, on ne retrouve plus ces différences avec la même régularité. Ces variations disparaissent si la congélation a lieu dans l'air liquide.

Si après la congélation à — 75° on maintient l'essai dans ce même bain, qu'on laisse alors se réchauffer spontanément, on observe une température de décongélation de — 11°,5; les mesures successives fournissent presque identiquement la même valeur et on voit que celle-ci est légèrement plus haute encore que si l'on opère à partir du bain à — 40°.

Ainsi les points de décongélation sont d'autant plus élevés que le réchauffement de l'essai est commencé dans un bain à plus basse température; l'allure du réchauffement de ces bains, toujours de même volume, étant sensiblement la même, on voit apparaître l'influence du temps de réchauffement.

Température initiale des bains de réchauffement	Durée approximative du réchauffement jusqu'au point de décongélation	Température de décongélation
— 30°	10 minutes	— 19°5
— 40	30 —	— 12,25
— 75	83 —	— 11,5

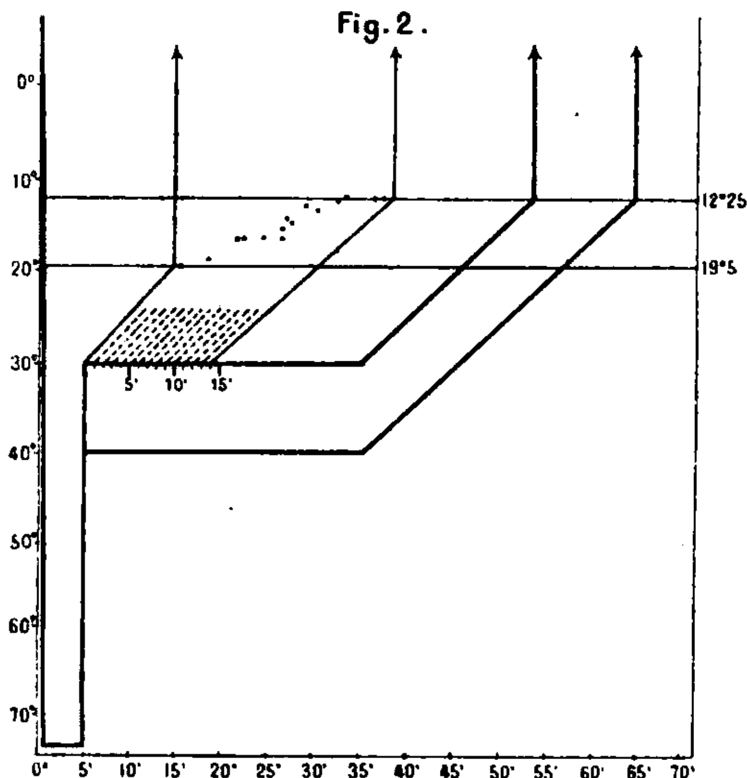
De son côté, une congélation de l'échantillon effectuée en abaissant la température avec une extrême lenteur supprime les anomalies : on obtient dans ce cas le point le plus élevé.

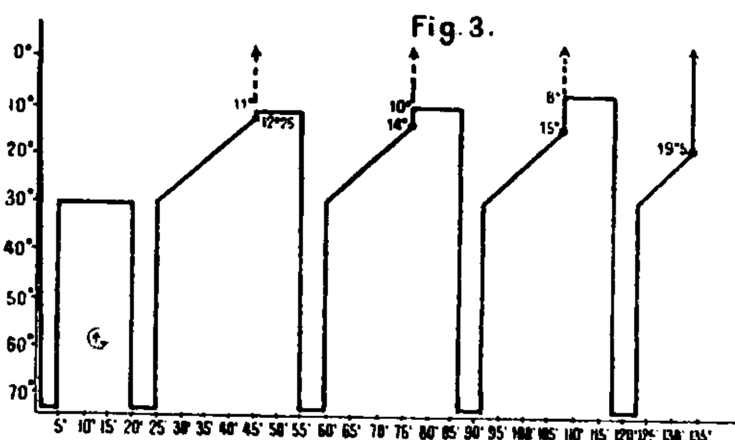
On pouvait donc soupçonner qu'une transformation cristalline de l'huile était à la base du phénomène que nous étudions.

L'analyse thermique sommaire ne montra aucune irrégularité sensible dans la courbe de réchauffement. Mais, par ailleurs, nous avons effectué des essais successifs consistant à porter l'huile congelée à — 75°, dans un bain maintenu à — 30° où on la laissait séjourner un temps croissant, après quoi on permettait au bain de se réchauffer comme d'habitude, jusqu'à ce que le point de décongélation fût atteint. Nous avons alors constaté que ce point se relevait peu à peu, traçant ainsi une courbe; lorsque la prise d'essai

avait séjourné environ 12 minutes à —30°, les points de décongélation correspondants amenaient la courbe au niveau des points obtenus à partir de bains réglés à —40°. L'existence d'une zone de transformation était ainsi bien mise en évidence (voir *fig.* 2).

Nous avons pu suivre la modification inverse (voir *fig.* 3).





L'huile congelée à —75° était portée à —30°, et maintenue dans ce bain pendant 15 minutes de manière à ce que la transformation soit effectuée. On replongeait l'échantillon 5 minutes à —75°, on le remettait dans le bain à —30° et, ce dernier se réchauffant, on voyait que la décongélation se manifestait à environ —12°,25 ; on bloquait alors l'appareil et on laissait la température remonter jusqu'à —11°, température à laquelle on maintenait l'essai pendant 10 minutes.

On soumettait ensuite pendant 5 minutes à —75°, on le transfé-

rait dans un bain à — 30°, et, par réchauffement, on observait une température de décongélation de — 14°. On bloquait aussitôt l'appareil, on laissait la température monter à — 10° et après un séjour de 10 minutes dans ce bain, on replongeait 5 minutes l'essai à — 75°. Replacé dans un bain à — 30°, on a vu le point de décongélation descendre à — 15°. L'appareil bloqué et réchauffé 10 minutes à — 8°, replongé 5 minutes à — 75° était porté encore dans un bain à — 30° et par réchauffement de celui-ci, on retrouvait après ce dernier cycle le point de décongélation initial de — 19°,5.

Les phénomènes que nous venons de décrire à propos du mélange A se retrouvent avec d'autres mélanges d'huiles. Les écarts très nets entre les points de décongélation sont absolument généraux : leur importance est variable : les différences sont parfois faibles, mais ailleurs elles sont capables d'atteindre une dizaine de degrés.

Les variations de la décongélation subsistent lorsqu'on opère non plus sur des mélanges, mais sur des huiles minérales pures.

Voici des moyennes obtenues sur trois types d'huiles :

	Températures des bains de réchauffement		
Huiles	— 75°	— 40°	— 30°
Naphténique 4866	— 17·4	— 21·3	— 31·3
Asphaltique 3617	— 21,0	— 24,2	— 23,3
Paraffénique 1203	— 8,6	— 12,8	— 14,2

Les caractéristiques de ces huiles sont les suivantes :

	4866	3617	1203
Densité apparente 15°/4°	0.9095	0,9156	0.9042
Coefficient de viscosité cinématique à :			
35°	1,296	3,40	0,69
50°	0,505	1,13	0.33
100°	0,0835	0,12	0,078

Avec celles-ci, nous avons cherché à observer le phénomène directement. Pour cela, nous l'avons reproduit dans un long tube à essais contenant quelques centimètres cubes d'huile au milieu de laquelle plongeait un thermomètre. Nous avons constaté qu'au moment de la congélation rapide à — 75° l'huile se solidifiait sous l'aspect d'un verre transparent, incolore dans le cas des huiles très raffinées, tandis qu'une profonde incurvation conique de la surface se produisait sous l'effet de la contraction. En laissant la température remonter lentement, on voit alors la transformation s'amorcer en donnant à l'huile un léger louche. Cette opalescence a paru plus nette si l'équipage est suspendu par le thermomètre et si l'huile congelée est soumise à une traction correspondant au poids de l'appareil. Ces observations ne peuvent êtes faites avec les mélanges d'huiles minérales et de triglycérides : brusquement refroidis ces mélanges se solidifient eux aussi d'abord en une masse vitreuse transparente ; mais très rapidement celle-ci se ternit, se dépolit, prend un aspect blanc mat d'intensité croissante qui lui donne finalement l'aspect d'une porcelaine.

La masse vitreuse se fêle souvent en produisant un bruit sec et des fractures conchoïdales deviennent visibles. Ces ruptures sont nombreuses si la congélation a lieu dans l'air liquide.

Nous avons vérifié que le degré d'hydratation des huiles ne

jouait aucun rôle. Les résultats sont les mêmes, si l'on opère sur des huiles desséchées dans le vide sur l'anhydride phosphorique ou au contraire abandonnées sous une cloche dont l'atmosphère était saturée de vapeur d'eau.

Les points de décongélation différents observés semblent donc bien correspondre à des états variables de l'huile. On connaît certains faits de cet ordre montrés par les triglycérides et attribuables à une surfusion. Mais ici le phénomène mis en évidence consiste en une véritable *trempe* analogue à la trempe métallurgique suivie de *recuit*. La solidification rapide de l'huile ne donne pas aux cristaux le temps de se former; l'état vitreux réalisé est instable; il ne se manifeste pas de changement aux très basses températures, mais, dès que le relèvement de celles-ci le permet, des cristaux, qui eux sont stables, apparaissent, puis se multiplient. Suivant le temps qui s'écoule entre l'amorçage de la cristallisation et le moment où se produit la décongélation, on obtient des points de décongélation différents. La forme vitreuse ayant la température de fusion la plus basse, on observe des points de décongélation d'autant plus hauts que la cristallisation de l'huile est plus développée. Ces points sont minima dans le bain à — 30° et maxima quand le réchauffement se fait à partir de — 75°, la durée de l'opération permettant, dans ce cas, la dévitrification la plus avancée. On comprend aussi que l'amorçage ne se produisant pas à un point rigoureusement fixe, les températures de décongélation soient sujettes à quelques irrégularités que l'on restreint en effectuant les opérations avec une similitude aussi grande que possible.

Ces irrégularités sont réduites au minimun en laissant l'huile congelée se réchauffer à partir de — 75° et en opérant, suivant les données connues, sur des échantillons préalablement chauffés à + 50° et refroidis à + 20° pendant une demi-heure juste avant d'effectuer la congélation. C'est ainsi que nous procédons pour déterminer les points de décongélation dans nos Laboratoires.

Les essais effectués pour mettre en évidence des agglomérations moléculaires, soit par variation du coefficient de viscosité, soit par la présence des germes cristallins, n'ont, jusqu'ici, donné aucun résultat.

L'étude optique et cristallographique des phénomènes est entreprise à l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole.

(Laboratoire Central de la Compagnie Française de Raffinage.)

N° 13. — Recherches sur les oxydes organiques dissociables. Oxydation du rubrène par divers oxydants; par MM. Charles DUFRAISSE et Léon ENDERLIN.

(25.11.1931.)

On a étudié l'oxydation du rubrène en vue d'établir la présence dans sa molécule de deux noyaux α.γ-diphénylindéniques par la production de deux molécules de dibenzoylbenzène: une telle démonstration exigerait l'obtention de ce dernier corps avec un rendement supérieur à 50 0/0 de la théorie.

a) La réaction de scission oxydante est très difficile: c'est sans

doute une des raisons pour laquelle les rendements en dibenzoylbenzène ne sont généralement pas élevés.

De plus ce composé est lui-même très sensible aux actions oxydantes et se détruit dans les conditions mêmes où il se forme. C'est à coup sûr de cette destruction que proviennent l'acide benzoïque et l'acide phtalique trouvés dans les produits de la réaction.

b) Les rendements obtenus finalement à partir de l'isooxyrubrène sont très voisins de 40 0/0 sans tenir compte des quantités non négligeables, restées dans les résines ou de celles qui ont pu se transformer en acides phtalique et benzoïque. Il est certain qu'une proportion aussi élevée ne peut être due à une réaction secondaire : en conséquence, le rubrène contient bien au moins un noyau α-γ-diphénylindéniqne.

c) On n'est pourtant pas en mesure d'affirmer que les rendements en dibenzoylbenzène soient supérieurs à 50 0/0 et que par conséquent la molécule de rubrène contienne un deuxième noyau diphényl-indénique.

d) Toutefois, pour les raisons données plus haut, la symétrie de la formule du rubrène n'est pas infirmée par cette défaillance d'arguments, et l'on cherche à la démontrer par une tout autre catégorie d'expériences, actuellement en cours.

e) On a isolé un dérivé dinitré $C^{42}H^{26}(NO^2)^2$.

Le rubrène (I) peut subir deux sortes d'oxydation : l'une par l'oxygène libre sous l'influence de la lumière, l'autre sous l'action des agents oxydants.

La première, on le sait, aboutit à la formation d'un oxyde dissociable (RO^2) et a déjà fait l'objet de nombreuses études (1).

Quant à la seconde, nous avons déjà signalé qu'elle pouvait conduire, par action ménagée de certains oxydants, à un monoxyde non dissociable mais réductible (appelé alors met-rubrène) (2) et par action plus énergique (3) à l'orthodibenzoylbenzène (II) ; c'est de la formation de ce dernier produit que nous avions conclu à la formule actuellement admise pour le rubrène (I).

Nous nous sommes proposé dans le présent travail, de faire une étude systématique de l'oxydation du rubrène en vue de trouver les meilleures conditions d'obtention des corps précédents et de rechercher s'il ne s'en formait pas d'autres.

L'intérêt qu'il peut y avoir à augmenter les rendements dans la préparation des dérivés d'oxydation du rubrène n'est pas d'ordre seulement pratique. C'est qu'en effet dans les premières expériences de Moureu, Dufraisse et Enderlin (3), le dibenzoylbenzène n'avait

(1) Charles Moureu, Charles Dufraisse et Paul Marshall Dean, *C. R.* 1926, t. **182**, p. 1440 et *C. R*, 1926, t. **182**, p. 1584. — Charles Moureu' Charles Dufraisse et C. L. Butler, *C., R.*, 1926, t. **183**, p. 101. — Charles Moureu, Charles Dufraisse et Louis Girard, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1027, et 1166. — A Willemart, *Ann. de Chimie*. 1929, t. **12**, p. 394. — Charles Dufraisse et Marius Badoche, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 104. — Charles Dufraisse et Nicolas Drisch, *C. R.*, 1930, t. **181**, p. 619. — Charles Dufraisse et Léon Enderlin, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 1321. — Charles Dufraisse et Raymond Buret, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1389.

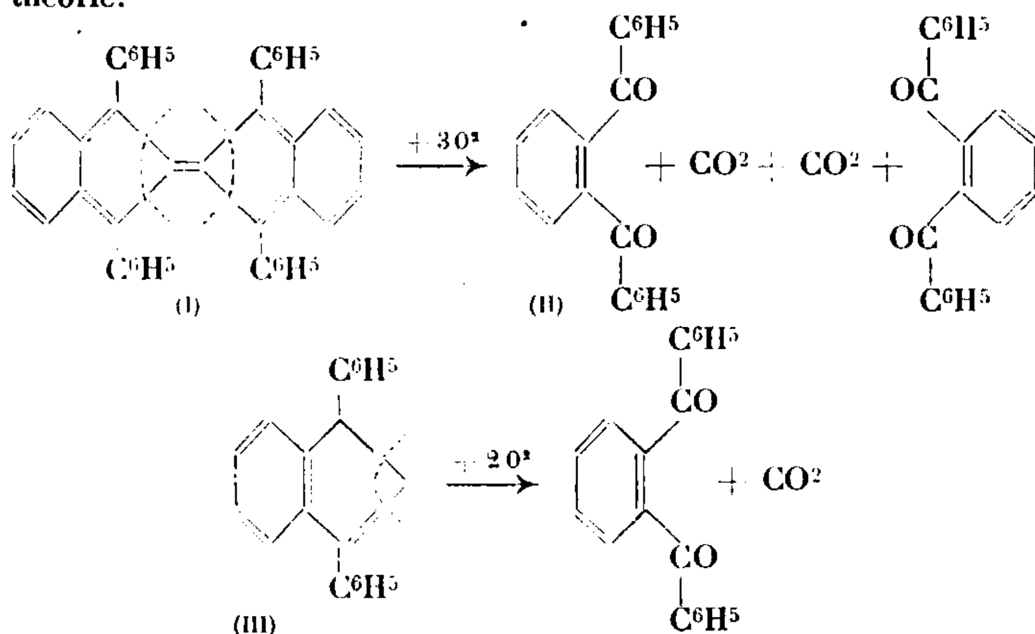
(2) Charles Moureu, Charles Dufraisse et Léon Enderlin, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1528.

(3) Charles Moureu, Charles Dufraisse et Léon Enderlin, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 406.

été obtenu qu'en proportions très faibles, n'excédant pas le plus souvent 10 0/0 du rendement théorique. La question se posait alors de savoir si ce dérivé représentait bien un terme régulier de dégradation de la molécule du rubrène ou s'il n'était que le résultat d'une réaction accessoire, sans relation simple avec la structure de l'hydrocarbure.

De plus, même en admettant l'existence d'une relation réelle entre la structure du rubrène et celle du dibenzoylbenzène, il importait de voir si les rendements en ce dernier corps ne pouvaient pas excéder 50 0/0 de la théorie. En effet, si l'on se reporte à la formule proposée pour le rubrène (I), on voit qu'une molécule de ce corps, contenant deux noyaux indéniques α.γ-diphénylés, doit pouvoir théoriquement donner naissance à deux molécules de dibenzoylbenzène, tout comme l'α.γ-diphénylindène (III) lui-même en donne une.

C'est pourquoi la production de dibenzoylbenzène, excellent argument en faveur de l'existence d'un noyau α.γ-diphénylindénique, ne peut être invoquée à l'appui de la coexistence de deux de ces noyaux qu'autant qu'elle atteint un rendement supérieur à 50 0/0 de la théorie.



De toute évidence, le fait de se trouver en dessous de cette limite n'est pas un argument péremptoire contre la formule admise, car de pareilles scissions, avec éjection de carbones, sont de celles dont on n'attend pas de rendements élevés. Pourtant, et c'est un peu troublant pour la formule attribuée au rubrène, nous avons reconnu que cette scission se produisait avec des rendements élevés quand on partait du diphénylindène lui-même. Mais, avec une structure aussi compliquée que celle du rubrène, il est normal que la destruction oxydante de noyaux indéniques se fasse moins régulièrement que celle d'un indène simple.

C'est pourquoi il nous a paru désirable de rechercher si l'opération ne pouvait pas être améliorée et d'apporter par là une preuve directe de la coexistence présumée des deux noyaux indéniques.

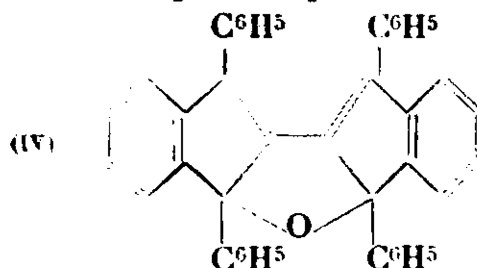
Obtention du monoxyde $C^{42}H^{28}O$.

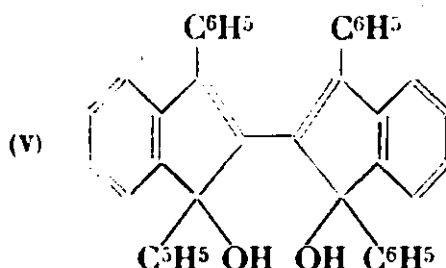
a) *Par oxydation du rubrène.* — L'oxydation avec formation du monoxyde (IV) se fait facilement avec de bons rendements et à l'aide d'oxydants variés. Il suffit, pour cela, d'agiter le rubrène en solution, dans le benzène par exemple, avec une solution aqueuse du réactif oxydant.

Primitivement, nous avions utilisé le mélange d'acide de Caro et de permanganate, réputé comme ayant un pouvoir oxydant particulièrement élevé. Par la suite, nous avons reconnu que l'on pouvait utiliser le permanganate seul en solution acide, l'acide azotique étendu, ou l'acide chromique, ce dernier pouvant même oxyder l'hydrocarbure à l'état solide.

Il convient de faire remarquer toutefois que, dans le cas du permanganate, il faut opérer en solution acide concentrée. En solution étendue il se forme en effet un deuxième produit, le dihydroxydihydrorubrène (V) dû à la fixation sur le rubrène, non pas d'un atome d'oxygène, mais de 2 groupes OH.

b) *Par réduction de l'oxyrubrène.* — Enfin, nous avons obtenu le monoxyde en réduisant par le zinc en présence d'acide acétique le dioxyde dissociable du rubrène (RO^2). Les rendements que l'on peut obtenir dans cette dernière préparation atteignent facilement 85 0/0 en produit pur.

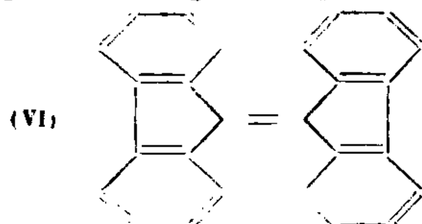
(IV) 

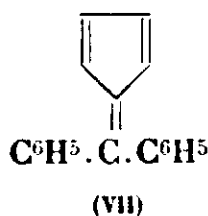
(V) 

Obtention du dibenzoylbenzène.

1° *Par scission du rubrène.* — La difficulté commence quand il s'agit de pousser plus loin l'oxydation.

L'eau oxygénée même à 30 0/0 ne paraît attaquer le rubrène ni en solution alcaline ni en solution acide. Ce résultat peut avoir à première vue quelque chose de surprenant. Pourtant Weitz et Scheffer ont déjà signalé (4) que l'eau oxygénée ne réagissait pas sur des hydrocarbures non saturés, tel que le dibiphénylène-éthène (VI), ni même sur des hydrocarbures à doubles liaisons conjuguées, tel que le diphénylfulvène (VII).

(VI) 



(VII)

Etant donné la grande analogie qui existe entre ces hydrocar-

(4) Ernest Weitz et Alfred Scheffer, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 2327.

bures et le rubrène, il n'est pas étonnant que dans le cas de ce dernier, les résultats soient négatifs.

Ozone. — Nous, avons alors tout naturellement songé à utiliser l'ozone, réactif de choix quand il s'agit de réaliser, comme nous nous proposions justement de le faire, des coupures aux doubles liaisons.

L'ozone effectivement, attaque énergiquement le rubrène, même solide. En solution dans le chloroforme, ou le tétrachlorure de carbone, la coloration caractéristique de l'hydrocarbure disparaît en quelques minutes dans un courant d'air ozoné à 3 0/0.

L'ozonide obtenu est très stable, mais quel que soit le traitement auquel on le soumet, rien d'autre ne peut être obtenu qu'un vernis incristallisable. Toutefois, si l'on oxyde à son tour ce vernis par de l'anhydride chromique, on arrive bien à en retirer des produits cristallisés. Mais ces derniers ne se trouvent pas être différents de ceux que l'on obtient en traitant directement le rubrène par l'anhydride chromique sans action préalable de l'ozone.

L'*acide nitrique*, quand il est dilué, arrête son action au terme monoxyde; quand il est concentré il entre dans la molécule avec formation de dérivés nitrés dont l'un, $C^{42}H^{26}(NO^2)^2$, a été analysé.

Le permanganate en solution acide ne dépasse pas le stade monoxyde ; il donne, en outre, du dihydroxydihydrorubrène $C^{42}H^{28}(OH)^2$, en proportions variables.

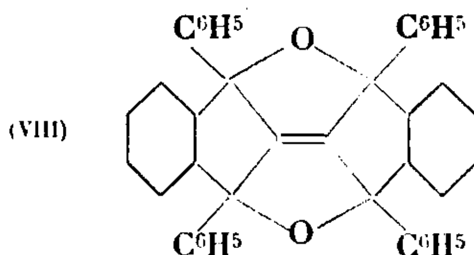
Il faut avoir recours à un oxydant aussi énergique que l'*anhydride chromique* en solution acétique pour obtenir la scission envisagée: celle-ci donne alors naissance à une portion neutre, et à une portion acide. Dans la portion neutre, nous n'avons trouvé que du dibenzoylbenzène, plus ou moins souillé de résine, avec un rendement de 20 à 25 0/0. Quant à la portion acide nous y avons toujours trouvé de l'acide benzoïque et souvent aussi, dans les opérations conduites à froid, des traces d'acide phtalique, caractérisé par sa transformation en fluorescéine.

2° *Par scission du monoxyde de rubrène, $C^{42}H^{28}O$.* — Le monoxyde $C^{42}C^{28}O$, paraît constituer un terme de passage obligatoire pour toutes les réactions d'oxydation du rubrène, quel que soit l'agent oxydant.

Nous avons alors essayé de traiter cet oxyde, préalablement isolé et purifié, avec la pensée que l'oxydation finale s'en trouverait simplifiée et améliorée. Il n'en a rien été : les produits et les rendements ont été les mêmes qu'avec le rubrène.

3° *Par scission de l'isooxyrubrène*, $C^{42}H^{28}O^2$. — Lorsque au lieu de partir du rubrène ou de son monoxyde, on part d'un produit tel que l'isooxyrubrène (VIII), où les 4 atomes de carbone, particulière-

(VIII)



ment intéressés à l'oxydation, échangent déjà une valence avec l'oxygène, la scission se fait beaucoup plus facilement. On obtient alors, à côté d'un peu de résine acide, un rendement de 38 0/0 en dibenzoylbenzène cristallisé.

Partie expérimentale.

A. *Monoxyde du rubrène* $C^{42}H^{28}O$.

I. *Préparations.*

Le monoxyde de rubrène, comme nous l'avons déjà dit, est obtenu facilement par agitation d'une solution benzénique de rubrène avec différents oxydants.

Acide de Caro et permanganate. — Le mélange oxydant se prépare en dissolvant 2 gr. de persulfate de potassium dans 8 gr. d'acide sulfurique concentré. On verse la bouillie obtenue sur un peu de glace et on y ajoute, goutte à goutte, en agitant, une solution aqueuse saturée de permanganate de potassium jusqu'à ce que la coloration violette persiste.

Si l'on agite volumes égaux de cette solution et d'une solution de rubrène au 1/20, la réaction se fait en quelques instants : elle est terminée dès que la coloration du rubrène a disparu.

On décante immédiatement et on lave au bicarbonate et à l'eau. Le produit ainsi obtenu n'est pas pur; il est mélangé, en faibles proportions d'un autre produit, d'aspect et de forme cristalline à peu près semblables au monoxyde, qui est le dihydroxydihydrorubrène. On sépare ces deux corps grâce à des cristallisations répétées dans le benzène, qui ont pour effet de faire passer le dihydroxydihydrorubrène dans les résidus.

Permanganate de potassium seul. — Il n'est pas indispensable de recourir au mélange ci-dessus. Le permanganate de potassium seul, en solution acide, donne la même réaction.

Une solution benzénique de rubrène est portée à l'ébullition dans un appareil à reflux. On ajoute alternativement de petites quantités d'une solution aqueuse saturée à froid de permanganate de potassium et d'une solution d'acide sulfurique à 50 0/0, jusqu'à disparition de la fluorescence caractéristique du rubrène. Puis on dissout l'oxyde de manganèse précipité au moyen de bisulfite et on poursuit le reste des traitements suivant l'usage.

Le produit obtenu dans cette réaction se présente également accompagné d'une notable quantité de dihydroxydihydrorubrène. Celle-ci est d'autant plus importante que la solution acide est plus étendue. Alors qu'avec un acide sulfurique à 50 0/0 le monoxyde constitue encore la majeure partie du produit de la réaction, on n'en trouve plus du tout avec une solution acide à 1 0/0; le dihydroxydihydrorubrène est, dans ce cas, l'unique produit formé.

Anhydride chromique. — L'anhydride chromique en solution dans l'acide acétique oxyde le rubrène, sans qu'il soit nécessaire de faire passer cet hydrocarbure en solution.

1 gr. de rubrène pulvérisé finement est mis en suspension dans 5 cm³ d'acide acétique. On y verse peu à peu, à la température

ordinaire, une solution de 2gr,50 d'anhydride chromique dans de l'acide acétique étendu d'un peu d'eau. La transformation est terminée au bout de 3 heures.

Les rendements en monoxyde sont de l'ordre de 80 0/0.

Acide nitrique étendu. — On met dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux une solution de 1 gr. de rubrène dans 50 cm³ de benzène avec une solution d'acide azotique à 18 0/0. On fait bouillir une heure et on complète par les traitements habituels. On termine par deux cristallisations dans le benzène.

Les rendements peuvent atteindre 85 0/0.

C'est la technique de préparation la plus commode et la plus avantageuse pour l'obtention du monoxyde.

Réduction de l'oxyrubrène. — L'oxyde dissociable du rubrène ou oxyrubrène $C^{42}H^{28}(O^2)$, obtenu, comme on le sait, par addition d'oxygène libre à la molécule de rubrène, peut perdre un atome d'oxygène sous l'influence de divers réducteurs.

Certains réducteurs, tels que SO^2 ou la solution alcoolique d'acide chlorhydrique, attaquent bien le dioxyde, mais conduisent à des vernis incristallisables.

Lorsque, au contraire, on fait réagir sur lui le zinc et l'acide acétique, le dioxyde est réduit en monoxyde. A cet effet, on chauffe le dioxyde avec un grand excès de zinc, en présence d'acide acétique. Le dioxyde, qui n'est pas soluble dans l'acide acétique seul, se dissout bientôt. La solution devient limpide et présente à un moment donné la coloration du rubrène. Aussitôt il se produit un abondant précipité blanc constitué uniquement par le monoxyde. La quantité de rubrène formé accessoirement dans cette réaction, et dont l'existence est décelée par sa coloration caractéristique, est insignifiante.

II. *Propriétés du monoxyde de rubrène.*

Le monoxyde de rubrène est un produit blanc, cristallisant avec une molécule de solvant. Quand ce solvant est le benzène, le corps fond au bloc Maquenne d'abord vers 200° avec effervescence, mais il se resolidifie aussitôt pour fondre définitivement à 325°.

Il est soluble dans la plupart des solvants organiques et surtout dans le benzène, le sulfure de carbone et le chloroforme; il est moins soluble dans l'éther.

Sa forme cristalline varie avec le solvant employé. Il se présente sous forme d'épais losanges dans le benzène, et de lames hexagonales très allongées dans un mélange de sulfure de carbone et de ligroïne.

Il absorbe facilement le brome en donnant un dérivé bromé fondant au-dessus de 500°. Sous l'influence du trichlorure ou du pentachlorure de phosphore il donne des dérivés chlorés. Par contre, il ne réagit ni sur le chlorhydrate d'hydroxylamine ni sur l'hydrazine.

Analyses.

Etant donné la diversité des modes de préparation, nous nous sommes préoccupés de savoir si les corps obtenus avaient bien toujours la même composition centésimale et. par conséquent, cor-

respondaient bien à la même substance. C'est ce que l'on peut constater par les chiffres suivants :

1° *Monoxyde préparé à l'aide de l'acide nitrique.* — Subst., $0^{gr},277$; H^2O, $0^{gr},1313$; CO^2, $0^{gr},935$; H 0/0, 5,30 ; C 0/0, 92. — Subst., $0^{gr},2558$; H^2O, $0^{gr},1202$; CO^2, $0^{gr},8614$; H 0/0, 5,26 ; C 0/0, 91,85. — Subst., $0^{gr},3665$; H^2O, $0^{gr},178$; CO^2, $1^{gr},233$: H 0/0, 5,29 ; C 0/0, 91,75.

2° *Monoxyde préparé par l'acide chromique.* — Subst., $0^{gr},2953$; H^2O, $0^{gr},140$; CO^2, $0^{gr},9947$; H 0/0, 5,30 ; C 0/0, 91,87.

3° *Monoxyde préparé par l'acide de Caro et le permanganate.* — Subst., $0^{gr},2615$; H^2O, $0^{gr},128$; CO^2, $0^{gr},880$; H 0/0, 5,47 ; C 0/0, 91,78. — Subst., $0^{gr},2515$; H^2O, $0^{gr},122$; CO^2, $0^{gr},846$; H 0/0, 5,43 ; C 0/0, 91,74. — Subst., $0^{gr},2684$; H^2O, $0^{gr},130$; CO^2, $0^{gr},9038$; H 0/0, 5,42 ; C 0/0, 91,86. — Théorie pour $C^{42}H^{28}O$: H 0/0, 5,15 ; C 0/0, 91,97.

Cryoscopie dans le benzène (K : 50). — Solvant : 55,78 ; subst., $0^{gr},9575$; Δt : 0,177 ; M, 485 ; solvant : 71,87 ; subst., $0^{gr},9805$; Δt : 0,140 ; M, 487. — Calculé pour $C^{42}H^{28}O$, M : 548.

Action prolongée de l'acide chromique. — L'action prolongée de l'acide chromique décompose, comme nous l'avons déjà dit, le monoxyde lentement à froid, plus rapidement à chaud pour conduire au dibenzoylbenzène d'une part, à l'acide benzoïque et à l'acide phtalique d'autre part. On trouvera plus loin une description détaillée de cette réaction.

Action des réducteurs : retour du monoxyde de rubrène au rubrène. — Les métaux tels que le fer ou le zinc n'attaquent pas le monoxyrubrène à sec. Par contre quand on chauffe ce dernier en présence de fer réduit et d'acide acétique, l'atome d'oxygène est détaché de la molécule et on retrouve intégralement le rubrène.

Pour effectuer cette réduction, on mélange intimement $0^{gr},02$ de monoxyde avec $0^{gr},2$ de fer réduit. On ajoute au mélange $2^{cm3},5$ d'acide acétique glacial et on chauffe à l'ébullition pendant une heure. Puis on étend d'eau, on extrait au benzène le rubrène formé, on chasse ce solvant et on fait recristalliser la résine obtenue sur un verre de montre, dans un mélange de sulfure de carbone et de ligroine. La masse cristalline formée par évaporation se compose uniquement de cristaux de rubrène.

Action de l'acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique gazeux réduit bien le monoxyde en rubrène, mais ce dernier est transformé aussitôt en son isomère, le pseudorubrène (5). Pour effectuer cette transformation on fait arriver dans une solution benzénique de monoxyrubrène un courant d'acide iodhydrique gazeux. Il se produit instantanément un abondant dépôt d'iode, provenant sans doute de la réduction du monoxyde en rubrène. Pourtant le produit de la réaction qu'on isole n'est pas le rubrène : si l'on arrête le courant gazeux au moment où l'acide iodhydrique, d'abord absorbé par la solution, commence à se dégager, on en retire un produit incolore, qui possède toutes les propriétés du pseudorubrène.

Lorsque au lieu d'employer de l'acide iodhydrique gazeux on emploie une solution aqueuse de cet acide contenant des traces

(5) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Gérard BERCHET, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 1085. — Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Léon ENDERLIN, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 673.

d'iode, on obtient un produit qui n'est probablement qu'un isomère du monoxyde et dont l'étude n'est pas terminée.

Action de l'acide sulfurique. — Lorsqu'on agite pendant 1/2 heure une solution benzénique de monoxyrubrène avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient un produit blanc dont les solutions possèdent une fluorescence violette caractéristique et qui, d'après ce caractère, ainsi que d'après la forme cristalline et le point de fusion, paraît identique à l'un des « satellites » du rubrène antérieurement signalé (6).

Action de l'acide nitrique concentré sur le rubrène et son monoxyde. — Lorsqu'on fait réagir pendant une heure 10 cm³ d'acide nitrique à 52 0/0 sur une solution bouillante de 0gr,5 de rubrène dans 10 cm³ de benzène, on voit bientôt se précipiter un produit jaune insoluble. On le sépare par essorage, on le lave et on le purifie par recristallisation dans le nitrobenzène; il fond alors vers 470°. Ses solutions benzéniques présentent une belle fluorescence verte.

D'après sa teneur en azote ce produit posséderait deux groupes nitrés.

Subst., 0gr,4351. Volume : 17cm³,4. Volume corrigé sous 760 mm.: 16 cm³. N 0/0, 4,60. — Calculé pour $C^{42}H^{26}(NO^2)^2$, 4,50 0/0.

Avec le monoxyde de rubrène la réaction est plus lente et demande à peu près 40 heures; mais le produit de la réaction paraît identique à celui qu'on obtient à partir du rubrène lui-même.

B. *Scission du rubrène en dibenzoylbenzène.*

1. *Action de l'ozone sur le rubrène.* — L'oxygène ozoné à 3 0/0 attaque le rubrène déjà à l'état solide, mais beaucoup plus rapidement à l'état dissous. La décomposition de l'ozonide n'a pu donner, quel que soit le mode opératoire, un produit cristallisé.

2° *Ozone et anhydride chromique.* — Par contre, si l'on traite la résine résultant de l'action de l'ozone par un oxydant énergique comme l'anhydride chromique, on obtient, en utilisant la technique qui va être détaillée, un mélange de corps acides et de corps neutres parmi lesquels on a caractérisé l'acide benzoïque et le dibenzoylbenzène.

Technique.

Dans un petit ballon à fond rond on met 0gr,1 de rubrène en suspension dans 10 cm³ d'acide acétique. Puis on y fait passer un courant d'oxygène ozoné à 3 0/0 jusqu'à décoloration complète. Lorsque celle-ci est obtenue, on ajoute à la solution incolore de l'ozonide 2 gr. de CrO^3 solide, on adapte un réfrigérant à reflux et on chauffe lentement au bain-marie. Vers 50° commence un abondant dégagement de gaz. Lorsque celui-ci est calmé on voit une proportion notable de monoxyrubrène déposé sur les parois du ballon. Pour arriver au dibenzoylbenzène on continue à chauffer entre 100 et 110° pendant 3 heures. Puis on étend d'eau, on extrait

(6) Charles Moureu, Charles Dufraisse et C. L. Butler, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 101.

à l'éther et on sépare la fraction acide de la fraction neutre. Dans les produits acides on trouve l'acide benzoïque. Dans les produits neutres qui représentent à peu près toujours 20 0/0 du poids du rubrène primitif, on peut isoler 10 0/0 de dibenzoylbenzène pur.

Quant au gaz qui se dégage pendant le chauffage, il est constitué par de l'anhydride carbonique, ainsi que nous nous en sommes assurés en le faisant passer dans un barboteur à potasse. La quantité en est très grande et peut même être supérieure en poids à la quantité de rubrène employé. Ce fait s'explique facilement: en effet, l'acide acétique lui-même traité préalablement par l'ozone, se décompose à chaud sous l'influence de l'acide chromique, en libérant des torrents de CO^2. Ainsi 20 cm³ d'acide acétique, traités pendant 20 minutes par un courant d'oxygène ozoné et ensuite par l'acide chromique donnent naissance à 0gr,262 ou 132 cm³ de CO^2.

Il était impossible, dans ces conditions, d'établir un bilan de la réaction, ou de régulariser l'action des réactifs oxydants; c'est pourquoi nous ne croyons pas utile de donner la longue liste des essais effectués, d'autant plus qu'on peut retrouver les mêmes résultats, de façon beaucoup plus simple, avec l'anhydride chromique seul.

3° *Anhydride chromique.* — C'est avec l'anhydride chromique qu'ont été faits les plus nombreux essais. Nous nous sommes attachés à étudier successivement toutes les conditions de l'opération: concentration des réactifs, doses, influences de la température, du temps d'action, etc. De plus, le monoxyde se trouvant être le premier terme de l'action de l'anhydride chromique, nous avons cherché s'il n'était pas plus avantageux de partir de l'oxyde, premier stade d'oxydation, plutôt que du rubrène lui-même.

Voici nos constatations :

Les résultats sont pratiquement les mêmes, qu'on parte du rubrène ou du monoxyde.

Dans tous les cas les rendements en dibenzoylbenzène laissent à désirer; ils dépendent de la quantité de CrO^3 employée, de la température et de la durée de chauffage.

a) *Influence de la quantité de CrO^3.* — Lorsqu'on n'emploie que des quantités de CrO^3 correspondant à 3 ou 4 molécules de O^2 pour 1 molécule de rubrène, les produits de la réaction cristallisent mal; il faut employer, pour pouvoir extraire des produits bien cristallisés, un poids de CrO^3 jusqu'à 10 fois supérieur à celui du rubrène à oxyder.

b) *Influence de la température.* — 1° *Réaction à froid.* Lorsqu'on fait réagir à froid sur le rubrène, en suspension dans l'acide acétique, l'anhydride chromique additionné d'un peu d'eau, la réaction arrive en quelques heures au monoxyde. Mais à partir de ce moment elle ne continue plus que très lentement. Pour arriver à déceler du dibenzoylbenzène il faut laisser la réaction se poursuivre pendant quelques jours au moins: mais, même après plusieurs semaines, les rendements n'excèdent pas, le plus souvent, en produit pur, 10 0/0 du rendement théorique.

Ainsi en faisant réagir sur 3 gr. de rubrène 30 gr. de CrO^3 dissous dans 200 cm³ d'acide acétique, on obtient, au bout de

6 semaines de contact à froid, 1gr,2 de produit neutre et 1gr,25 de produit acide.

Du produit neutre nous avons retiré 0gr,1 de monoxyrubrène pur fondant à 325° et 0gr,3 de dibenzoylbenzène fondant à 145°. Le reste, c'est-à-dire 0gr,8 est constitué par un mélange de ces deux produits et d'un peu de résine.

Du produit acide nous avons retiré 1 gr. d'acide benzoïque et 0gr,25 d'un produit qu'on peut transformer en fluorescéine et qui, pour cette raison, doit être formé au moins partiellement d'acide phtalique.

Lorsque au cours de la réaction on fait des prélèvements, on constate que la quantité de monoxyde diminue en même temps que la fraction acide augmente.

2° *Réaction à chaud.* — Lorsqu'on élève la température, la réaction se produit plus rapidement. Il suffit de maintenir pendant 3 heures aux environs de 90° pour obtenir un meileur rendement en dibenzoylbenzène qu'après plusieurs semaines de contact à froid. Il convient pourtant d'éviter l'ébullition du mélange réactionnel, parce que celle-ci entraînerait une décomposition trop importante du dibenzoylbenzène.

c) *Influence de l'addition progressive de CrO^3.* — Il importe, afin d'obtenir une réaction aussi régulière que possible, d'ajouter l'acide chromique peu à peu. En mélangeant directement la totalité des réactifs, la réaction s'emballe au bout d'un instant ; le liquide s'échauffe et il se produit un violent dégagement gazeux et une formation abondante de mousses.

Technique définitive.

L'étude de ces différents facteurs nous a finalement permis de mettre au point la technique suivante, qui est celle qui nous a donné, en dibenzoylbenzène, les meilleurs rendements que nous avons obtenus directement à partir du rubrène.

Dans un petit ballon, dans le col duquel on fera passer un réfrigérant interne, on introduit 0gr,5 de rubrène en suspension dans 25 cm³ d'acide acétique. Puis on porte vers 100° et on y laisse couler goutte à goutte une solution aqueuse saturée de 7gr,5 de CrO^3. L'addition terminée, on continue à chauffer pendant 10 heures à peu près. Puis on sépare la fraction neutre de la fraction acide. On ne trouve plus, dans ces conditions, de monoxyrubrène ; mais le rendement en dibenzoylbenzène est de 20 à 25 0/0 en produit cristallisé.

C. *Scission de l'isooxyrubrène en dibenzoylbenzène.*

La scission de l'isooxyrubrène en dibenzoylbenzène se fait comme celle du rubrène, et les phénomènes qu'on observe pendant la réaction sont identiques à ceux que donne l'oxydation du rubrène lui-même.

Ainsi, à froid, la réaction est assez lente ; même après 12 jours de contact avec l'anhydride chromique, le dibenzoylbenzène obtenu est encore impur. Pourtant la réaction se fait ici plus facilement. Il

est en effet indispensable pour opérer à froid d'ajouter l'anhydride chromique très lentement : dans le cas contraire, il se produit bientôt une forte élévation de température, qui peut même amener le liquide à l'ébullition.

Mais pour avoir rapidement du dibenzoylbenzène pur, il faut, comme dans le cas du rubrène, effectuer la réaction à chaud. A cet effet on met $0^{gr},1$ d'isooxyrubrène en suspension dans $2^{cm^3},5$ d'acide acétique, et on y verse peu à peu 1 gr. de CrO^3 dissous dans le moins possible d'eau. La réaction s'amorce aussitôt, accompagnée d'une élévation de température. L'addition terminée, on chauffe le tube au bain d'huile entre 80 et 100°, pendant 2 heures. Dans la fraction neutre on ne trouve que du dibenzoylbenzène, qui cristallise entièrement et fond directement à 145° au bloc Maquenne. La fraction acide se présente sous forme d'un peu de vernis jaune, qui donne à la longue des aiguilles d'acide benzoïque, probablement par oxydation au contact de l'air. Le rendement en dibenzoylbenzène cristallisé est, dans ces conditions, de 33 0/0.

On peut l'améliorer encore en ajoutant peu à peu la solution aqueuse de CrO^3 à une suspension d'isooxyrubrène dans l'acide acétique, non plus froide, mais déjà portée à 80°. Après chaque addition il se produit un vif dégagement de gaz ; on ne fait une nouvelle addition du réactif oxydant, qu'une fois ce dégagement calmé.

L'addition terminée on chauffe encore quelques instants ; puis on arrête et on extrait les produits formés.

Une opération ainsi conduite donne un rendement en dibenzoylbenzène égal à 38 0/0 de celui qu'on devrait obtenir si le rubrène était formé de 2 noyaux diphénylindéniques, se transformant intégralement en dibenzoylbenzène.

Caractérisation du dibenzoylbenzène.

Nous avons caractérisé le dibenzoylbenzène de la façon suivante :

1° La dibenzoylbenzène et notre produit d'oxydation ont les mêmes propriétés physiques. L'un et l'autre cristallisent dans le sulfure de carbone en gros cristaux massifs et dans le chloroforme en beaux losanges.

2° Les résultats de l'analyse élémentaire et de la cryoscopie concordent très bien avec ceux du dibenzoylbenzène, dont la formule brute est $C^{20}H^{14}O^2$;

Analyses. — Subst., $0^{gr},1988$; CO^2, $0^{gr},6127$; H^2O, $0^{gr},0893$; C 0/0, 84,08 ; H 0/0, 4,99. — Subst., $0^{gr},2991$; CO^2, $0^{gr},9160$; H^2O, $0^{gr},1349$; C 0/0, 83,52 ; H 0/0, 5,01. — Subst., $0^{gr},2483$; CO^2, $0^{gr},7640$; H^2O, $0^{gr},1106$; C 0/0, 83,93 ; H 0/0, 4,98. — Subst., $0^{gr},2897$; CO^2, $0^{gr},8918$; H^2O, $0^{gr},1305$; C 0/0, 83,96 ; H 0/0, 5,04. — Théorie pour $C^{20}H^{14}O^2$: C 0/0, 83,92 ; H 0/0, 4,93.

Cryoscopie. — Dans l'acide acétique (K : 39) : solvant : 66,280 ; Subst., $0^{gr},529$; Δt : 135 ; M, 231.

Dans le benzène (K : 50) : solvant : 65,160 ; subst., $0^{gr},8945$; Δt : 0,255 ; M, 270. — Subst., $0^{gr},830$; Δt : 0,225 ; M, 283. — Calculé pour $C^{20}H^{14}O^2$: 286.

3° Le mélange de ces deux substances ne présente pas d'abaissement du point de fusion. Il fond à 146-147° comme le dibenzoylbenzène pur ;

4° En présence d'acide sulfurique concentré, les deux produits se comportent de la même façon. Lorsqu'on les agite l'un et l'autre au contact de SO^4H^2 ils se dissolvent rapidement. Lorsqu'on chauffe la solution obtenue, elle prend une teinte violette de plus en plus intense, qui disparaît de nouveau, au moins partiellement, par refroidissement.

Préparation du dibenzoylbenzène employé pour l'identification.

Nous avons préparé le dibenzoylbenzène nécessaire à l'identification de notre produit suivant la méthode de Guyot et Catel (*Bull. Soc. chim.*, t. **35**, p. 1135; 1906). Nous rappellerons donc simplement le principe de cette méthode sans insister davantage.

On réduit l'acide *o*-benzoylbenzoïque en monophénylphtaiide : celui-ci traité par le bromure de phénylmagnésium donne le dérivé magnésien correspondant, qu'on hydrolyse ensuite pour obtenir le carbinol. Ce carbinol se déshydrate très facilement lorsqu'on fait bouillir sa solution acétique et donne le diphénylbenzofurane, dont l'oxydation conduit au dibenzoylbenzène.

N° 14. — De l'action de l'anhydride sélénieux sur les stérols; par E. MONTIGNIE.

(2.12.1931.)

L'anhydride sélénieux en solution aqueuse à 10 0/0 donne à chaud avec une solution alcoolique d'ergostérol un précipité de sélénium rouge si la solution d'ergostérol est assez concentrée. Avec des traces, on obtient une coloration rouge due à la formatiou de sélénium colloïdal.

Si on opère avec quelques milligrammes d'ergostérol en solution dans 5 cm³ d'alcool à 95° additionné de 3 à 4 cm³ de solution d'anhydride sélénieux on voit la réaction se produire au bout de 1 à 2 minutes d'ébullition du liquide, réaction qui est négative pour les autres stérols courants, en particulier le cholestérol chimiquement pur, le stigmastérol et les phytostérols. Ces derniers composés ont été isolés par nous de l'huile de colza et du son.

Les dérivés de l'ergostérol donnent en général des réactions moins sensibles que celle de l'ergostérol,

L'acétate et le γ-dihydroergostérol (obtenu par action du sodium et de l'alcool amylique sur l'ergostérol) réduisent aussi l'anhydride sélénieux avec une sensibilité 2 ou 3 fois moindre.

La réaction effectuée sur des ergostérols de divers provenances a permis de conclure que la limite de sensibilité de la réaction est environ 0gr,0006 d'ergostérol. A ce degré de dilution, en regardant dans l'axe du tube après avoir chauffé 2 à 3 minutes on aperçoit nettement la coloratiou rougeâtre du sélénium mis en liberté.

Avec l'ergostérol irradié, nous avons constaté que la réaction devient moins sensible à mesure que la durée d'irradiation augmente par suite de la formation de la résine jaune, produit de destruction de l'ergostérol irradié ou vitamine D.

HISTOIRE DU DÉVELOPPEMENT DE LA CHIMIE DES CORPS GRAS

Conférences faites à la Faculté des Sciences de Bordeaux les 20 et 21 Mars 1931 et au Collège de France, les 3 et 7 Décembre 1931.

Par M. Emile ANDRÉ,
Directeur de laboratoire à l'Ecole pratique des Hautes Etudes
Pharmacien-chef de l'Hospice de la Salpêtrière.

DEUXIÈME PÉRIODE. — DE 1870 A L'ÉPOQUE ACTUELLE.

Il est utile avant de commencer cette nouvelle série de deux Conférences sur l'histoire du développement de la chimie des corps gras, de rappeler sommairement ce qu'a été la période qui s'étend de 1813, date des premiers travaux de Chevreul, à 1870, époque à laquelle sera repris cet exposé. Cette période de 60 années environ peut être appelée la période des acides gras et de la glycérine. De 1813 à 1823 Chevreul a découvert que les corps gras sont scindés par la saponification en glycérine et en acides organiques particuliers contenant fort peu d'oxygène. Il a isolé et décrit comme espèces chimiques nouvelles un certain nombre de ces acides, il a fixé leurs principales propriétés et a émis l'hypothèse que les graisses sont des sortes d'éthers comparables à l'éther acétique mais dans lesquels la glycérine jouerait le rôle de l'alcool.

Pelouze, Boullay, Berthelot et Würtz ont ensuite établi d'une manière définitive que la glycérine est bien un alcool. Pelouze a amorcé l'étude de ce composé et en a confié la continuation à Berthelot qui a reconnu que la glycérine est un alcool triatomique. La véritable interprétation des expériences de Berthelot a été donnée par Würtz qui a été amené par la rigueur de sou raisonnement à concevoir l'existence de composés intermédiaires entre l'alcool et la glycérine et a découvert les glycols.

Les acides gras ont été classés par Chevreul en acides entraînables à la distillation avec la vapeur d'eau et en acides fixes. Parmi ces derniers il a distingué des acides solides dont plusieurs espèces nouvelles (acides laurique, myristique, arachidique) ont été découvertes, par d'autres chimistes, après la publication de ses travaux. Il n'a distingué qu'un seul acide liquide : l'acide oléique. La réaction d'élaïdisation a cependant permis de montrer que les divers acides oléiques retirés des corps gras animaux ou végétaux ne

doivent pas représenter une seule espèce chimique, mais on ignore encore la raison pour laquelle l'acide oléique des huiles siccatives ne s'élaïdise pas.

Un des caractères essentiels de cette période c'est la part prépondérante que prirent les chimistes français dans le développement de nos connaissances sur la constitution chimique des « lipides ». Pendant ces 60 années les découvertes les plus nombreuses et les plus importantes sortirent en effet des laboratoires de notre pays.

***

Entre 1860 et 1869, l'étude chimique des corps gras ne fut pas abandonnée, mais les découvertes y furent assez rares. En 1869, un événement étranger en apparence aux études de chimie pure, devait la faire rebondir.

Mège Mouriès, chimiste français qui s'était occupé déjà de diverses questions touchant à l'hygiène alimentaire, et plus particulièrement aux farines et à la panification, s'attacha à résoudre la question suivante: Est-il possible de produire industriellement une matière grasse susceptible de remplacer le beurre de vache dans l'économie domestique? Cette substance devra satisfaire à deux conditions : être d'un prix sensiblement inférieur à celui du beurre et se conserver plus longtemps sans rancir.

L'étude de ce problème d'ordre pratique avait été proposée officiellement aux chimistes par le Gouvernement de Napoléon III. Un prix était offert par l'Empereur à celui qui proposerait la meilleure solution.

Une série d'expériences furent entreprises à la ferme de Vincennes sur les conditions physiologiques de la formation du beurre dans les glandes mammaires. Des vaches privées de toute nourriture donnaient peu de lait, mais elles en donnaient et celui-ci contenait du beurre. Ce beurre, l'animal ne pouvait le tirer que de ses graisses de réserve qui étaient entraînées dans le cycle des transformations biochimiques pendant la période d'inanition. Elles seules en effet pouvaient, pensait-on, fournir la matière première de la graisse du lait.

Mège Mouriès entreprit de reproduire autant qu'il le pourrait cette transformation.

Le suif de bœuf fond à une température beaucoup plus élevée que la graisse de beurre (*). Pour obtenir une graisse plus facilement fusible, Mège Mouriès laissa refroidir lentement une certaine quantité de suif fondu. Lorsqu'il fut partiellement solidifié, il le plaça dans un sac de coutil et le soumit à une pression progressive entre des plaques de métal légèrement chauffées. Il sépara ainsi les parties les plus fluides des parties les plus concrètes. Il donna aux parties molles le nom d'oléomargarine. L'inventeur admettait que la margarine et l'oléine s'écoulaient ensemble pendant la pression. Cette oléo-margarine, fondue, lavée et malaxée pendant le refroidissement pour la rendre homogène, fut mise en vente sous le nom

(*) De 40 à 46° suivant sa provenance; jamais au-dessous de 40°.

de « graisse économique » ou « margarine ». Avec elle Mège Mouriès prépara ce qu'il appela d'abord le « beurre artificiel ». En barattant pendant longtemps l'oléo-margarine fondue avec du lait et de l'eau, dans laquelle on mettait à macérer de la mamelle de vache, on parvint à obtenir une graisse qui contenait une certaine quantité de lait émulsionné et dont l'aspect rappelait celui du beurre (57).

Mège Mouriès breveta son invention et monta à Poissy, en 1870, avec le concours financier de l'Empereur, disent certains auteurs, une usine pour exploiter son procédé.

La guerre survint qui faillit arrêter dès ses premiers pas cette industrie naissante. Après l'armistice, l'usine fut réinstallée et prit une importance de plus en plus grande.

En 1872, Boudet (58) fut chargé de faire un rapport sur l'oléomargarine et le beurre artificiel; il conclut favorablement après s'être entouré des conseils de deux autres chimistes, Boussingault et Poggiale, et après avoir pris l'avis d'un groupe d'experts à la halle au beurre.

L'autorisation de mise en vente fut accordée par le conseil d'hygiène, mais en interdisant l'emploi du nom de beurre même suivi de l'épithète « artificiel ». Le beurre artificiel de Mège Mouriès s'appela désormais « margarine ».

Ce nom que Chevreul avait créé pour la combinaison glycérique de l'acide margarique a connu une destinée fort curieuse. Banni à tort du langage scientifique puisque Chevreul avait isolé à l'état presque pur (90 0/0) l'acide appelé aujourd'hui acide palmitique, il fut l'objet d'un démarquage sur lequel Berthelot s'est exprimé assez sévèrement à l'égard de Fremy. « Les noms d'acide margarique et de margarine, dit-il, auraient dû rester dans la science, mais par suite de la manie trop fréquente de démarquer le linge de ses prédécesseurs, on a remplacé le nom d'acide margarique par celui d'acide palmitique. » (*Science et Libre Pensée*, page 263.) Grâce à l'invention de Mège Mouriès, le mot margarine a trouvé dans le langage usuel, avec un sens il est vrai bien différent de son sens primitif, une diffusion qu'il n'aurait jamais connue s'il était resté cantonné dans le langage scientifique.

Le succès commercial de la margarine a été très grand. On en fabrique aujourd'hui d'énormes quantités dans le monde entier et notamment dans les pays du nord de l'Europe où sa consommation s'accroît d'année en année.

Bien accueillie d'abord par les autorités administratives qui avaient provoqué sa naissance, la margarine devait par la suite être l'objet d'une décision défavorable de la part des services mêmes qui en avaient auparavant autorisé la fabrication et la vente.

En 1880, la Direction des Asiles publics au Ministère de l'Inté-

(57) GIRARD et BREVANS. La margarine et le beurre artificiel, Paris, 1889.

(58) Extrait d'un rapport fait au Conseil de salubrité de la Seine par M. Félix Boudet sur le produit présenté sous le nom de beurre artificiel par Mège Mouriès, *Journ. Pharm. chim.*, 1872 (4), t. 15, p. 428.

rieur, voulut, dans un but d'économie, introduire l'usage de la margarine dans les Etablissements du Département de la Seine. L'Académie de médecine fut invitée à fournir un avis motivé et Alfred Riche accepta de rédiger un rapport sur la question posée par le Gouvernement. Il émit des conclusions nettement défavorables (59).

Les fraudeurs alléchés par l'appât du gain s'étaient mis à falsifier le beurre avec le nouveau produit. Des quantités importantes de margarine partaient de la banlieue parisienne vers les pays d'élevage et revenaient incorporées au beurre de Rretagne et de Normandie. Le rapport de Riche, malgré sa sévérité, restait cependant modéré dans la forme, mais d'autres chimistes furent moins discrets. La margarine fut déclarée par eux comme dangereuse pour la santé publique, c'était, disaient-ils, un alimeut susceptible de favoriser la propagation des maladies infectueuses (on parla même du choléra). La raison invoquée était que la fusion du suif à basse température est inefficace pour stériliser la graisse fondue et qu'en outre il était possible d'incorporer dans la margarine des graisses d'équarissage. La cause véritable de ce réquisitoire doit être recherchée surtout dans le surcroît de besogne et dans les ennuis de toutes sortes que la margarine causait aux chimistes analystes des laboratoires officiels ou privés. Aussi demandaient-ils de tous côtés qu'on en surveille étroitement la fabrication et que « sa production soit maintenue dans des limites telles qu'elle ne puisse être un danger pour la santé publique en même temps qu'une concurrence déshonnête à l'agriculture ».

Les méthodes de détermination des indices chimiques des corps gras sont nées de la lutte entre les fraudeurs et les experts chimistes au sujet de la margarine. Il n'est pas d'exemple plus frappant du retentissement que peut avoir la création et le développement d'une industrie nouvelle sur les progrès de la science pure.

C'est aux travaux de Chevreul sur la composition chimique du beurre que l'on se reporta tout naturellement. Ces recherches remontaient à 60 ans et, fait à peine croyable, le beurre n'avait fait l'objet d'aucune publication chimique nouvelle depuis 1823 (*). On savait qu'il contient à l'état de glycérides des acides gras de bas poids moléculaire, les acides butyrique, caproïque, caprylique et caprique et que la margarine n'en contient pas. Chevreul avait reconnu que parmi les acides spéciaux du beurre, il en est qui sont à la fois solubles dans l'eau et entraînables à la distillation avec la vapeur, et d'autres qui sont simplement entraînables (improprement dits le plus souvent acides gras volatils). Les acides gras de poids moléculaire plus élevé qui existent seuls dans la margarine ne possèdent ni l'une ni l'autre de ces deux propriétés.

Enfin, il résulte de la très grande différence entre le poids molé-

(59) *Bull. Acad. Médecine* (2), t. **9**, p. 455 et *Journ. Pharm. chim.* (5), t. **2**, p. 125 et 193.

(*) Exception faite pour le mémoire de LERCH (1874) dans lequel ce savant annonçait la découverte de l'acide caprylique dans le beurre de chèvre et le beurre de vache (*Lieb. Ann.*, 1844, t. **49**, p. 214.

culaire des acides solubles ou entraînables et celui des acides gras fixes que la transformation en savon d'une quantité donnée des premiers par un alcali, nécessite une quantité de réactif bien plus grande que la transformation en savon d'une même quantité des seconds.

Dans toutes les données précédentes, il n'est question que d'acides organiques dont les propriétés varient suivant la grandeur de leur poids moléculaire et plusieurs des essais auxquels ils peuvent être soumis relèvent de l'alcalimétrie, méthode d'analyse qui fut mise au point par Gay-Lussac (60).

En somme les procédés analytiques que l'on imagina pour dépister la présence de la margarine dans le beurre sont des applications de découvertes faites en France et la margarine est elle-même une invention française. Il est regrettable que ce soit à l'étranger que les méthodes qui servent à déterminer les « indices chimiques » des huiles et graisses, aient été mises au point. Il en est résulté que les étudiants qui s'initient à ce chapitre spécial de la chimie organique commencent par apprendre des noms étrangers.

La lecture des documents et articles divers publiés dans nos périodiques scientifiques entre 1880 et 1885 laisse l'impression très nette que les dispositions hostiles, dont les analystes officiels tirent preuve à l'égard de la margarine, les portèrent surtout à obtenir des pouvoirs publics des mesures qui permettraient de supprimer les difficultés qu'ils avaient à résoudre. A l'étranger au contraire, les chimistes s'efforcèrent davantage d'instituer des méthodes analytiques nouvelles ; ils comptèrent autant sur eux-mêmes que sur les règlements pour combattre la fraude.

Supposons pour un instant que la guerre de 1870 n'ait pas eu lieu ou qu'elle se soit terminée par le succès de nos armes. La margarine était la réalisation d'une idée de l'Empereur. Le changement de signe des sympathies qui l'avaient accueillie à sa naissance aurait été certainement moins accentué, s'il s'était produit, et peut-être donnerions-nous aujourd'hui des noms français aux indices chimiques qui s'appellent indice de Hehner, indice de Reichert et indice de Köttstorfer.

Mais l'histoire ne s'écrit pas avec des suppositions et les réalités historiques furent autres.

***

La première en date des méthodes d'analyse des graisses qui sont restées en usage sous le nom d'indices chimiques, remonte à 1877 (61). Elle est due au chimiste allemand Hehner qui remplissait en Angleterre les fonctions officielles de chimiste public dans l'île de Wight. Le principe en est basé sur la solubilité dans l'eau de l'acide butyrique et de l'acide caproïque (*).

(60) *Ann. de Chimie*, 1828 (2), t. 39, p. 337 à 368.
(61) HEHNER, *Zeit. anal. Chem.*, 1877, t. 16, p. 145.
(*) L'acide butyrique est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'acide caproïque ne s'y dissout qu'à raison de 1 0/0. Certaines substances passant à la distillation avec la vapeur d'eau ont parfois un point d'ébullition élevé. L'acide caprique bout à 268-270° et l'acide laurique ne distille pas sans décomposition à la pression ordinaire.

Si l'on saponifie un gramme de beurre par la potasse et si l'on déplace ensuite les acides gras par un acide minéral, on obtient de 0gr,85 à 0gr,87 d'acides gras insolubles. Si l'on soumet au même essai 1 gr. d'oléomargarine, la quantité d'acides gras qui se sépare atteint 0gr,95 à 0gr,96. Cet indice, dit indice de Hehner, permet de calculer d'une manière approchée la quantité de margarine mélangée au beurre. Mais l'écart observé entre le beurre pur et la margarine est relativement peu accusé (10/95) et ne permet guère d'apprécier avec une approximation suffisante l'importance de la fraude.

En 1879 (62) Reichert reprit une méthode proposée déjà en 1874 par Hehner et Angell (63), mais abandonnée par eux; il en perfectionna la technique et en tira le procédé d'analyse que nous appelons aujourd'hui indice de Reichert ou indice d'acides entraînables. L'entraînement à la distillation avec la vapeur d'eau est un phénomène encore imparfaitement connu, sur lequel il est assez difficile d'établir des méthodes de dosage, surtout lorsque le nombre des substances entraînées dépasse deux.

Plusieurs chimistes, Meissl (64), Wolny (65), Polenské (66) se sont efforcés d'améliorer et de compléter le procédé de Reichert. En opérant toujours dans les mêmes conditions et en fixant minutieusement les détails de l'opération, deux chimistes différents peuvent arriver à trouver des résultats assez concordants.

La méthode de Köttstorfer (67) dite indice de saponification a eu une meilleure destinée que les deux précédentes. Elle parut la même année que celle de Reichert.

Köttstorfer était un chimiste autrichien.

Peu après son apparition en France, la margarine fut fabriquée à Vienne où un contrefacteur installa une usine en 1873. Il fit de mauvaises affaires et son usine fut rachetée par un groupe franco-autrichien qui exploita les procédés de Mège Mouriès. En 1874, l'usine de Liesing (banlieue de Vienne) produisait une quantité de « beurre artificiel » équivalente à celle qu'aurait pu fournir un troupeau de 30.000 vaches moyennes laitières.

En 1879, Köttstorfer indiqua que la saponification complète de 1 gr. de beurre exige, suivant les cas, de 221 mgr. à 232 mgr. de potasse; au contraire 1 gr. de suif, d'oléomargarine ou de saindoux n'en exigent que 195,5 à 196,7. Il n'est pas besoin d'insister sur l'importance qu'a prise cette méthode pratique et rapide dans l'examen chimique des huiles et graisses. Toutefois les divergences entre les déterminations faites dans des laboratoires différents restent encore trop grandes; il y aurait lieu de reprendre à la lumière des derniers progrès de la physico-chimie l'étude de ce procédé d'analyse dont l'usage est aujourd'hui universel.

(62) REICHERT, *Zeit. anal. Chem.*, 1879, t. **18**, p. 68.
(63) *Butler's, Analyses and Adulterations*, Londres 1874.
(64) *Dingler's Polyt. Journ.*, 1879, t. **233**, p. 229.
(65) *Analyst.*, 1887, t. **12**, p. 203.
(66) *Arbeit. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte*, 1904, p. 545.
(67) *Zeit. anal. Chem.*, 1879, t. **18**, p. 199 et 431.

Sans vouloir diminuer en rien le mérite du chimiste viennois mais pour rendre à chacun ce qui lui revient, il est utile de rappeler que si l'indice de saponification indique la quantité de potasse nécessaire pour saponifier une quantité donnée de graisse il n'est en somme que la réciproque de la partie des travaux de Chevreul où ce savant a examiné en détail la question posée par lui de la façon suivante : « De la quantité de graisse que l'on peut saponifier avec une quantité donnée de potasse ».

Le Capitaine von Hübl et l'indice d'iode.

C'est dans l'ambiance créée par les discussions scientifiques suscitées par l'analyse comparée du beurre et de la margarine que le capitaine autrichien, baron von Hübl (68) imagina en 1884 sa méthode de détermination de l'indice d'iode. Cette découverte est certainement, après les mémorables travaux de Chevreul, celle qui a fait le plus progresser l'étude chimique des huiles et graisses.

Le capitaine Hübl dirigeait sans doute le laboratoire d'analyse des substances militaires à Vienne. Ses connaissances étendues sur l'analyse des graisses, révélées par la lecture de son mémoire, permettent de le supposer. En tout cas ce mémoire peut être considéré comme un modèle du genre. En 14 pages rédigées d'une manière à la fois concise et claire, le savant autrichien a magistralement exposé la question des acides gras non saturés et de leurs glycérides. Sa méthode permettant de déterminer globalement le degré de non-saturation d'une graisse ou d'une huile a pu subir par la suite quelques modifications, mais rien d'essentiel n'y a été changé. La classification des huiles en huiles siccatives, demi-siccatives et non-siccatives indiquée au milieu de ce remarquable exposé a été conservée depuis par tous les auteurs qui se sont efforcés de disposer dans un ordre un peu rationnel la longue liste des huiles végétales et animales, pour l'établissement de laquelle on manquait auparavant de principe directeur.

Hübl n'a publié que bien peu de travaux sur la chimie des corps gras, mais son mémoire sur l'indice d'iode suffit à lui seul à perpétuer son nom (69).

La différence profonde qui existe entre l'acide oléique des huiles non siccatives et celui des huiles siccatives avait déjà frappé bien des chimistes. Laurent (70) l'avait signalé le premier sans en approfondir l'étude.

(68) *Dingler's Polyt. Journ.*, 1885, t. **253**, p. 281.

(69) Voici la liste chronologique des trois autres publications chimiques de von Hübl que nous avons pu retrouver à la suite de recherches bibliographiques minutieuses :

1° 1881 sur la trinitrorésorcine, en collaboration avec Benedikt ;

2° Sur l'essai de la cire d'abeilles, 1883.

3° Influence de la température sur la réaction d'élaïdisation en collaboration avec Wellmann, 1891.

(70) *Ann. de Chim. et phys.*, 1837 (2), t. **65**, p. 150 et 298.

Après lui Pelouze et Boudet (71), Liebig (72), Bromeis (73) avaient également signalé les différences qualitatives qui existent entre ces deux sortes d'acide oléique. Un chimiste allemand Starck (74) fit le premier l'analyse élémentaire de l'acide oléique de l'huile de lin et lui attribua une formule erronée. En 1885 à l'époque où Hübl publia son mémoire on savait déjà que l'acide oléique et l'acide linoléique étaient des composés non saturés.

Pour l'acide oléique, le fait avait été démontré à deux reprises successives en 1864 et 1866 par les chimistes allemands Burg (75) et Overbeck (76). Overbeck avait établi d'une façon indiscutable que le dérivé dibromé de l'acide oléique est un composé d'addition; en faisant agir sur lui une solution alcoolique de potasse il avait réussi à obtenir un acide acétylénique qu'il avait appelé l'acide stéarolique.

L'acide linoléique n'avait pas encore été isolé à l'état pur, mais Schüller (77) avait tenté de l'extraire de l'huile de lin en 1857 et lui avait donné la formule $C^{16}H^{28}O^{2}$ d'après les résultats fournis par l'analyse élémentaire.

Cette formule mettait en évidence son plus grand degré de non-saturation. C'est elle qui était admise par les chimistes lorsque von Hübl publia son mémoire.

Ce savant groupa en trois familles les acides gras des huiles et graisses :

a) Acides saturés, groupe acétique $C^{n}H^{2n}O^{2}$;

b) Acides faiblement non saturés, groupe acrylique $C^{n}H^{2n-2}O^{2}$;

c) Acides plus fortement non saturés, groupe tétrolique $C^{n}H^{2n-4}O^{2}$.

Il pensa que l'on devait pouvoir déterminer exactement le degré de non-saturation des acides combinés à la glycérine par un essai simple et rapide, utilisant la capacité d'addition des éléments halogènes sur les composés non saturés.

La réalisation de cette conception présentait de réelles difficultés. Le chlore et le brome, agents chimiques trop énergiques, ne se prêtent pas à des déterminations quantitatives, l'action par simple addition se compliquant toujours de réaction de substitution. Par contre, l'iode employé seul est un réactif trop doux pour saturer complètement les liaisons éthyléniques à la température ordinaire. A chaud des réactions compliquées se produisent avec formation d'acide iodhydrique. Comment Hübl fut-il amené à employer la solution alcoolique d'iode et de sublimé corrosif, dans laquelle du chlorure d'iode prend naissance par suite de la réaction de l'iode sur le bichlorure de mercure? On ne peut que regretter qu'il ne l'ait pas indiqué dans son mémoire. En tout cas, l'idée était excellente. Hübl ne se méprit nullement sur la nature du composé actif de sa solution, il prépara même à partir de l'acide oléique un

(71) *Ann. de Chim. et phys.*, 1838 (2), t. **69** p. 43-51.
(72) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1840, t. **33**, p. 113.
(73) *Ibid.*, 1840, t. **35**, p. 110.
(74) *Ibid.*, 1844, t. **51**, p. 213.
(75) *J. prakt. Chem.*, 1864, t. **93**, p. 227.
(76) *Ann. Chem., u Pharm.*, 1866, t. **140**, p. 39-75.
(77) *Ibid.*, 1857, t. **101**, p. 252-256.

dérivé d'addition chloro-iodé, l'acide chloro-iodo-stéarique $C^{18}H^{34}O^2ICl$.

Il a signalé lui-même certaines imperfections de son réactif; il reconnut qu'il est peu stable et que son titre s'abaisse d'abord assez vite et plus lentement ensuite. Il doit toujours, dit-il, être de préparation récente, on peut aussi conserver séparément une solution alcoolique d'iode et une solution alcoolique de sublimé que l'on mélange quelques heures avant d'en faire usage. La réaction de l'iode sur le sublimé, génératrice de chlorure d'iode, est assez lente, elle tend vers un équilibre d'après l'équation :



$$I^2 + Cl^2Hg \rightleftarrows ClI + IClHg$$

d'où la nécessité de prolonger assez longtemps le contact entre le réactif et le corps gras.

Je n'insiste pas davantage sur ces inconvénients, on sait qu'il y a été porté remède en substituant aux composés générateurs de chlorure d'iode, le chlorure d'iode lui-même dissous dans l'acide acétique, solvant beaucoup moins altérable que l'alcool (Vijs 1898) (78) ou le bromure d'iode dissous dans le même liquide (Hanus 1904) (79).

Travaux de Hazura et de ses collaborateurs.

La méthode d'analyse de Hübl a suscité de 1885 à nos jours un tel nombre de mémoires que pour en citer seulement la liste, il faudrait entrer dans des développements qui sortiraient du cadre de cet exposé. Un an après sa publication, un chimiste autrichien, Hazura (80), entreprit avec plusieurs collaborateurs, l'étude des acides gras liquides d'une série d'huiles siccatives : huile de chénevis, huile de lin, huile de pavot, huile de noix, etc. Ses recherches, publiées de 1886 à 1890, l'amenèrent en appliquant sa méthode d'oxydation des savons d'acides gras non saturés par le permanganate de potassium. (*) à découvrir dans l'huile de lin un acide encore moins saturé que l'acide linoléique et possédant trois liaisons éthyléniques. Cet acide reçut le nom d'acide linolènique. Son existence fut confirmée par la préparation à partir des acides liquides de l'huile de lin de leurs dérivés bromés d'addition qui sont bien cristallisés et faciles à séparer les uns des autres en mettant à profit leur solubilité différente dans divers solvants organiques.

En résumé le mémoire de Hübl avait apporté aux chimistes un précieux moyen d'investigation pour établir le degré de non-saturation des huiles et graisses, mais en outre les renseignements qu'il fournit rapidement orientèrent et stimulèrent les recherches sur les acides gras non saturés.

(78) *Z. angew. Chem.*, 1898, t. 11, p. 291; *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 750.
(79) *Z. Untersuch Nahr. Genuss.*, 1901, t. 4, p. 913.
(80) *Monatsh.*, 1887, t. 8, p. 147, 156, 260; 1888, t. 9, p. 180, 190, 478, 944; 1889, t. 10, p. 190.
(*) Cette méthode avait déjà été appliquée par Saytzeff à l'étude de l'oléate et de l'élaïdate de potassium.

Nos connaissances sur ce chapitre spécial de la chimie organique, resté si longtemps obscur, firent en quelques années plus de progrès qu'elles n'en avaient fait pendant toute la période qui s'étend de 1823 à 1885.

Acides gras fortement non saturés des huiles d'animaux marins.

La méthode des dérivés bromés cristallisés telle que l'avait décrite Hazura amena, quelques années après, la découverte d'un nouveau groupe d'acides encore plus fortement non saturés que l'acide linolènique. On les rencontre dans la plupart des huiles d'animaux marins et plus particulièrement dans les huiles de foies. Leur existence fut signalée pour la première fois eu 1895 par le chimiste norvégien Heyerdahl (81). En étudiant les dérivés bromés cristallisés qu'il avait obtenus en bromant les acides gras liquides de l'huile de foie de morue, cet auteur constata que leur teneur en brome correspondait assez bien à la formule $C^{17}H^{26}Br^{8}O^{2}$ et il conclut à l'existence d'un acide $C^{17}H^{26}O^{2}$ qu'il appela acide thérapique pour exprimer l'opinion que cet acide joue le plus grand rôle dans l'action thérapeutique de l'huile de foie de morue. Son existence a été confirmée en 1911 par deux chimistes allemands, Heiduschka et Rheinberger (82) qui en ont préparé les dérivés chloroiodés et chlorobromés dont l'analyse correspond mieux à un acide $C^{18}H^{28}O^{2}$ qu'à un acide $C^{17}H^{26}O^{2}$.

Eu 1899 un autre chimiste norvégien Bull (83) a retiré de l'huile de hareng un second acide fortement non saturé dont la formule était $C^{20}H^{32}O^{2}$ ou $C^{20}H^{30}O^{2}$. Cet acide que l'on a appelé par la suite acide arachidonique semble identique à celui que le physiologiste anglais Hartley (84) a retiré de la graisse du foie de l'homme en 1909.

Enfin le chimiste japonais Tsujimoto a retiré en 1906 (85) de l'huile de sardine du Japon, *Clupanodon melanosticta*, un acide possédant cinq liaisons éthyléniques, l'acide clupanodonique, de formule $C^{22}H^{34}O^{2}$. De 1906 à 1914 la formule adoptée pour ce composé était $C^{18}H^{28}O^{2}$, ce n'est qu'après avoir établi qu'il fournit à l'hydrogénation de l'acide béhénique et non de l'acide stéarique que l'on fut fixé sur sa formule véritable.

Les acides gras liquides, on le voit, sont nombreux et divers et nous sommes loin de l'acide unique que Chevreul appelait acide oléique. Ce dernier acide n'est plus, lui-même, qu'un simple représentant, le plus important à la vérité, dans une série d'acides monoéthyléniques, qui compte à l'heure actuelle un assez grand nombre d'espèces chimiques homologues ou isomères. Je ne puis insister davantage sur eux, d'abord parce que le cadre de mon

(81) *New. Chem. researches on cod liver oil ;* in *Cod liver oil and chemistry* de T. Peckel Möller. Londres et Christiana, 1895, p. 88-89.
(82) *Pharmazeat Centralh*, 1911, t. **52**, p. 837-838.
(83) *Chemk. Zeit.*, 1899, t. **23**, p. 996.
(84) *J. physiol. Chem*,, 1909, t. **38**, p. 353.
(85) *J. Coll. Eng. Tokyo*, 1906, t. **4**, p. 1-9.

exposé est limité, ensuite parce que leur découverte n'a pas eu, en somme, l'importance d'un événement historique (*).

Les matières insaponifiables.

Les lipides, comme on doit dire aujourd'hui, résultant de l'estérification du glycérol par les acides gras, il semblerait que plus rien ne reste à connaître après avoir étudié les acides et l'alcool dont ils sont formés.

Il existe cependant d'autres constituants dans toutes les graisses ou huiles, constituants dont la proportion est le plus souvent faible, aussi ont-ils longtemps passé inaperçus. On les désigne aujourd'hui sous le terme général de matières insaponifiables.

J'ai longuement parlé dans la première de ces conférences des recherches de Chevreul sur le blanc de baleine, de son étude des huiles de marsouin et de dauphin et de celle de l'huile de poisson du commerce. C'est à Chevreul, avons-nous vu, que nous devons d'avoir établi que dans le blanc de baleine, la glycérine est remplacée par un autre produit neutre insoluble dans l'eau, d'aspect cireux, l'éthal, dont il pressentit la nature alcoolique. Ce composé fut nettement caractérisé comme alcool par Dumas et Péligot (86). En étudiant l'huile de panne de globicéphale noir (dénommé improprement dauphin), Chevreul trouva que la partie cristallisée que cette huile laisse déposer par le froid fournit aussi de l'éthal après saponification, mais que celui-ci fond un peu plus bas que celui du blanc de baleine.

Chevreul et la cholestérine de l'huile de poisson.

A première lecture, l'étude que Chevreul a publiée sur l'huile de poisson du commerce ne semble pas digne de retenir longtemps l'attention. Par exposition au froid cette huile laissa déposer une petite quantité d'une matière solide qui fut séparée. Chacune des deux parties, liquide et solide, fut étudiée ensuite séparément.

Chevreul crut retirer de l'une et de l'autre de l'acide margarique et de l'acide oléique, toutefois il reconnut que l'acide oléique de poisson est très odorant et plus coloré que l'acide oléique de graisse de porc, d'homme, de mouton ou de bœuf. Rien ne serait donc à retenir sinon que Chevreul confondit avec l'acide oléique le mélange des acides gras liquides de son huile de poisson.

Mais comme il avait examiné auparavant l'huile de dauphin, où il avait reconnu la présence de l'éthal, il s'avisa de rechercher si l'huile de poisson n'en contiendrait pas.

Pour cela il transforma en savons de baryte une petite quantité des acides gras de la partie liquide et de la partie solide de cette huile. Les savons barytiques secs furent épuisés par l'alcool. Les savons des acides liquides fournirent 0,6 0/0 d'une matière grasse solide non acide et fortement colorée.

(*) Voir E. André. Les acides gras monoéthyléniques, *Bull. Soc. Chim. biol*, 1925, t. **7**, p. 974.

(86) *Journ. de Pharm.*, 1835, t. **21**, p. 431.

Des savons des acides gras de la partie solide, il put être retiré par le même procédé 5 0/0 d'une substance brune solide infusible à 100°.

Chevreul a donc montré le premier qu'il existe des matières insaponifiables dans l'huile de poisson du commerce. Un pas de plus et il les aurait examinées en détail. Nul doute qu'il aurait reconnu que cette « substance neutre » fondant au-dessus de 100° était en majeure partie constituée par le même principe immédiat qu'il avait retiré des calculs biliaires et qu'il avait appelé cholestérine.

Ce n'est que bien longtemps après que l'étude des huiles de poisson et des autres animaux marins fut reprise. Ce sont les chimistes des nations qui tirent de la pêche la plus grande partie de leurs ressources alimentaires qui devaient s'y intéresser plus spécialement tant à cause de l'intérêt économique que présente pour leur pays la production industrielle de ces huiles que des facilités dont ils disposent pour se procurer d'abondants et intéressants matériaux.

Stérols des huiles animales et végétales.

Mais avant d'exposer les résultats de leurs travaux qui marquent une date dans l'histoire de la chimie des graisses, j'indiquerai rapidement par quelle suite d'événements les chimistes furent amenés à découvrir que toutes les huiles et graisses animales et végétales contiennent, sans exception, une proportion plus ou moins élevée, mais généralement assez faible de ce que Chevreul appelait des « subtances neutres » et qu'on désigne aujourd'hui sous le nom de matières insaponifiables.

On a déjà vu (page 20) qu'en 1829, Le Canu (87) avait retiré une petite quantité de cholestérine (aujourd'hui cholestérol) de l'huile de jaune d'œuf de poule. La présence de cette substance dans la même huile avait été confirmée par Gobley en 1846 (88). En 1868, le chimiste allemand F. Hartmann (89) avait signalé que la suintine ou graisse de laine ne fournit pas de glycérine à la saponification, mais qu'on pouvait en retirer une subtance neutre, solide, donnant les réactions colorées de la cholestérine.

Cependant le point de fusion en était beaucoup plus bas (112° alors que la cholestérine fond à 145°). Cinq ans plus tard, Schulze (90) étudia plus en détail la cire de suint et trouva que la cholestérine à bas point de fusion qu'on en retire est un mélange de plusieurs substances dont il retira : 1° de la cholestérine ordinaire fondant à 145° et 2° une autre cholestérine de même composition, l'isocholestérine fondant à 138°.

Dans le règne végétal, la présence de cholestérine (ou de composés voisins) fut ignorée jusqu'en 1862, époque à laquelle le chimiste allemand Beneke (91) retira de l'extrait alcoolique de graines

(87) *J. de Pharm.*, 1829 (1), t. **15**, p. 1.
(88) *J. de Pharm. et Chim.*, 1846 (3), t. **9**, p. 5 et 81.
(89) Inauugral Dissertation Göttingen, 1868.
(90) *Z. f. Chem.*, 1870, t. **13**, p. 453.
(91) *Ann. Chem. u. Pharm.*, 1862, t. **122**, p. 249; t. **127**, p. 105.

de pois nne petite quantité ($1^{gr},50$ pour 2 kil. 500 de pois) de cristaux blancs en écailles soyeuses fondant de 136 à 137° et de composition élémentaire identique à celle de la cholestérine. Il annonça sa découverte dans un court exposé intitulé « Présence de la cholestérine dans le règne végétal » où il signalait en même temps qu'il avait retiré de l'huile d'olive, par une méthode encore incertaine, une petite quantité de cholestérol qu'il n'avait pas encore eu le temps d'analyser. Sa conclusion était que l'on devuit envisager comme probable la présence de cholestérine dans toutes les graisses.

Cette hypothèse fut presque aussitôt confirmée par divers auteurs : Ritthausen (1863) (92), Hope Seyler (1866) (93) et Lermer (94) trouvèrent de la « cholestérine » dans les huiles de maïs et de germes de malt.

Enfin, en 1878, Hesse (95) retirait également de la cholestérine de l'huile extraite par l'éther de pétrole des fèves de calabar, mais il constatait que cette cholestérine végétale est différente de la cholestérine animale par son point de fusion d'abord, par sa composition élémentaire ensuite et il créa pour elle le nom de « phytostérine ».

L'attention des chimistes une fois éveillée, on se mit en devoir dans de nombreux laboratoires de rechercher un peu partout la « phytostérine ». Ce n'est plus la phytostérine, mais les phytostérines qu'il convient de dire aujourd'hui. Chaque fois qu'on a pris soin d'en faire la recherche, celle-ci a toujours été positive, aussi a-t-on a distingué un nombre considérable d'espèces différentes de ces alcools dont on trouve maintenant une véritable floraison dans les traités spéciaux. Il est probable, on peut même dire certain, qu'une partie de ces « espèces chimiques » nouvelles sont des mélanges et plus d'une d'entre elles ne doivent leur prétendue individualité qu'à une purification incomplète. Malgré cela il faut cependant admettre l'existence d'un nombre assez grand de « stérols » différents dans les huiles végétales, leur étude encore incomplète sera très difficile. Leur connaissance intéresse de très près la question des vitamines et l'on a créé pour quelques uns une classe spéciale dite « vitastérols ». Leur histoire est encore trop peu ancienne et les faits annoncés sont bien souvent trop incertains pour qu'il soit possible d'en parler plus longuement ici.

Salkowski (96) fut le premier qui reconnut la présence de la cholestérine (ou cholestérol) dans une huile animale autre que l'huile d'œuf. Coïncidence digne d'être signalée, à cause des recherches antérieures de Chevreul, ce fut dans une huile de poisson, dans l'huile de foie de morue qu'il la découvrit en 1887. Son mémoire est intitulé : « Contribution à l'analyse de l'huile de foie de morue et des huiles végétales ».

(92) *Journ. f. prakt. chem.*, 1863, t. 88. p. 145.
(93) *Med. Chem. Untersuchungen* 1866-1871, t. 1, p. 162-163.
(94) *Dinglers' polyt. Journal.* 1866, t. 179, p. 78.
(95) *Ann. Chem. und Pharm.*, 1878, t. 192, p. 175.
(96) *Z. anal. Chem.*, 1887, t. 26, p. 557 et 587.

La conclusion très nette que Salkowski fut le premier à formuler, c'est que les huiles et graisses animales contiennent du cholestérol et les huiles et graisses végétales contiennent des phytostérols.

Cette découverte dont la portée scientifique était déjà importante par elle-même, Salkowski l'appliqua à la recherche des falsifications de l'huile de foie de morue par les huiles végétales. Il prépara des mélanges d'huile de foie de morue contenant 20 0/0 d'une des huiles végétales suivantes : huile de colza, huile de lin, huile de coton et il constata que l'huile de foie de morue pure fournit un cholestérol qui fond à 145-146° après une seule recristallisation dans l'alcool, tandis que le cholestérol des huiles falsifiées, qui se trouve souillé de phytostérol, fond à 139-140°. D'autre part, l'examen microscopique comparé des cristaux de cholestérol retirés de l'huile pure et des cristaux retirés de l'huile fraudée ne laissait subsister aucun doute ; les cristaux retirés de l'huile de foie de morue pure étaient très nets alors que ceux qui provenaient des huiles mélangées étaient brouillés et cela tout particulièrement pour le produit falsifié avec l'huile de colza ou l'huile de coton.

L'annonce de ces résultats ne manqua pas de faire sensation dans le monde des chimistes analystes qui se mirent de plusieurs côtés à les vérifier et essayèrent d'en élargir les applications.

De 1897 à 1902 le chimiste allemand Bömer (97) dans une série de mémoires représentant un ensemble de travaux remarquables, a définitivement mis au point la question de l'extraction et de l'étude comparée des stérols contenus dans les huiles ou graisses végétales et animales. Après avoir étudié séparément stérols animaux et stérols végétaux et fourni une longue liste de données numériques concernant leur point de fusion et celui de leurs mélanges, Bömer a établi d'une manière irréfutable que les indications de Salkowski étaient exactes et d'une très grande généralité. Les graisses animales et les graisses végétales diffèrent d'une manière très nette et constante par la nature spéciale des stérols qu'on y rencontre toujours en quantité variable, mais le plus souvent assez faibles.

Le mélange de stérols animaux et de stérols végétaux présente des caractères particuliers qui permettent de déceler la présence d'une quantité d'huile végétale atteignant seulement 10 0/0 (margarine de coton) dans un saindoux. Cette falsification, très difficile à mettre en évidence par les méthodes chimiques ordinaires, peut être sûrement décelée par l'examen microscopique et la détermination du point de fusion du mélange de stérols retirés des matières insaponifiables.

En 1901, Bömer (98) a avantageusement complété sa méthode par l'examen du point de fusion des acétates des stérols végétaux et animaux qui donnent des renseignements plus nets et plus sûrs que celui des stérols eux-mêmes.

Mais s'il est facile de déceler la présence d'une petite quantité de

(97) *Z. Nahr Genussm*, 1898, t. 1, p. 21, 81, 532 ; 1899, t. 2, p. 46, 705.
(98) *Z. Nahr Genussm*, 1901, t. 4, p. 1091.

produit d'origine végétale dans un produit d'origine animale, la proposition réciproque n'a pas encore pu recevoir de solution satisfaisante. Dans le mélange phytostérols + zoostérols, les phytostérols impriment leurs caractères d'une manière très forte aux zoostérols, même lorsque ceux-ci existent en très forte proportion. Il s'en suit que ces derniers peuvent passer inaperçus si au contraire ils ne réprésentent qu'une faible partie du mélange.

Le dosage des matières insaponifiables dans toutes les huiles et graisses connues ne pouvait se faire qu'en un temps fort long, il n'est même pas certain qu'à l'heure actuelle on connaisse cette donnée pour tous les corps gras retirés de l'un ou l'autre des deux règnes organiques, toutefois, il n'est pas de cas connu où la recherche des stérols caractéristiques du règne vivant par lequel ils ont été élaborés soit restée infructueuse. La présence constante de ces alcools que nous classons dans un groupe chimique en apparence très différent de celui des acides gras et de la glycérine (glycérol) soulève un très important problème de physiologie qui ne peut être abordé ici.

Matières insaponifiables spéciales aux huiles d'animaux marins.

Les matières insaponifiables n'existent qu'en faibles quantités, moins de i 0/0, dans la plupart des huiles et graisses animales ou végétales. Il peut arriyer cependant que leur proportion atteigne un chiffre beaucoup plus élevé. On a reconnu que, dans certaines huiles de foie de poisson osseux et cartilagineux, les stérols peuvent exister en assez grande abondance, et l'on a pu retirer de divers échantillons d'huile de foie de morue brune jusqu'à 7 0/0 de matières insaponifiables dans lesquelles le cholestérol domine. Dans certaines huiles de foie de squales utilisées dans l'industrie du tannage on avait même trouvé jusqu'à 17 0/0 de matières insaponifiables sans attacher d'ailleurs à cette observation toute l'importance qu'elle méritait. Il est établi aujourd'hui d'une manière certaine qu'il existe des huiles de foies de squales qui contiennent seulement 10 à 12 0/0 d'acides gras combinés sous forme d'éthers sels, le reste étant constitué par des matières insaponifiables, carbures d'hydrogène et alcools. Le fait n'a pas été admis du premier coup par les chimistes. Il y a plus de trente ans (99) que l'on avait signalé de divers côtés que certaines huiles commerciales vendues comme huile de foie de poissons étaient tellement anormales qu'on refusait de les considérer comme loyales et marchandes. On avait rencontré notamment des huiles de foie de squales de densité 0,860 à 0,874 qui contenaient jusqu'à 88 0/0 de matières insaponifiables liquides d'un beau jaune brillant, dans lesquelles on ne pouvait déceler ni azote, ni oxygène et qui développaient une odeur de résine sous l'influence de la chaleur. La conclusion que l'on crut pouvoir tirer de ce dernier fait, c'est qu'on était en présence d'huiles de poisson falsifiées avec de l'huile de résine.

(99) ALLEN, *Commercial organic Analyses*, vol. II, part. I, 1899, p. 200, 201 et 206.

Pendant 16 ou 17 ans sur les affirmations de certains chimistes analystes anglais on a admis que l'huile de foie de requin du commerce est fréquemment fraudée par addition de produits insaponiliables tels que l'huile minérale ou l'huile de résine. La vérité était toute différente. Il est arrivé un jour qu'un commerçant, qui dut passer pour avoir mauvais caractère, refusa d'accepter les conclusions d'un expert chimiste qui tendait à le faire inculper comme fraudeur. Ce fait se passait à Lisbonne en 1916. Un lot d'huile de poisson expédié du Portugal en Angleterre fut refusé par la douane anglaise comme additionné d'une très forte proportion d'huile minérale. Le vendeur fit faire une contre-expertise par un chimiste allemand installé à Lisbonne, Hugo Mastbaum (100). Les conclusions furent conformes à celles de l'expert anglais. Déjà le commerçant faisait figure d'accusé; il apporta au laboratoire du contre-expert les deux variétés de petits squales qui avaient servi à préparer l'huile. Les foies furent extraits, devant témoins, divisés en fragments et chauffés au B.-M. pour en extraire l'huile. Celle-ci fut examinée séance tenante et fut trouvée en tous points semblable à l'huile incriminée. Mastbaum publia dans la *Chemiker Zeitung* une note relatant les faits ci-dessus, mais il ne poussa pas plus loin ses recherches. C'est un chimiste anglais Chapman, qui, en 1917, a retiré le premier des huiles de foie de *Centrophorus granulosus*, et de *Scymnus Lichia*, deux petits squales pêchés sur la côte atlantique du Maroc, un carbure d'hydrogène fortement non saturé $C^{29}H^{48}$ qu'il appela le « spinacène » parce que l'un des deux squales qui avaient fourni ce produit était classé par divers naturalistes dans la famille des « spinacidés » (101).

Peu de temps auparavant, en 1916, sur un autre point du globe fort éloigné de l'Europe et sans relation (surtout pendant la guerre) avec le laboratoire de Chapman, le chimiste japonais Tsujimoto avait étudié toute une série d'huiles de foie de squales des mers du Japon et en avait retiré un carbure d'hydrogène fortement non saturé $C^{30}H^{50}$ qu'il avait appelé squalène. Ce carbure fut recherché par la suite dans le foie de divers poissons et retrouvé dans celui de 15 autres squales mais il ne put être décelé ni dans les huiles de foie de raie, ni dans les huiles de foie de poisson osseux (102).

En outre, Tsujimoto découvrit que le squalène, carbure fortement non saturé, est accompagné d'un autre carbure d'hydrogène dans le foie d'un squale géant, le pèlerin, animal assez rare et fort curieux. C'est un squale paisible très différent de ses congénères et qui se nourrit des petits animaux du plancton à la façon des baleines. Ce deuxième carbure d'hydrogène est un carbure saturé de formule $C^{18}H^{38}$ qui en fait un isomère de l'octodécane normal, mais ce carbure est liquide à la température ordinaire alors que l'octodécane à chaîne droite fond à $+28°$. Il a reçu le nom de pristane.

(100) *Chemik. Zeit.*, 1915, t. **39**, p. 889.
(101) *Chem. Soc.*, 1917, t. **111**, p. 56-59; 1918, t. **113**, p. 458; *Analyst*, 1917, t. **42**, p. 161-168.
(102) *J. Ind. and Eng. Chem.*, 1916, t. **8**, p. 889; 1925, t. **12**, p. 63.

Les données que nous possédons sur ces intéressants carbures d'hydrogène se sont complétées ces dernières années à la suite des recherches du chimiste anglais Heilbron et de ses nombreux collaborateurs (103). Par ailleurs, les chimistes suisses Karrer et Helfenstein (104) en condensant par action du potassium le bromure de nérolidyle $C^{15}H^{25}Br$ (alcool sesquiterpénique) ont annoncé récemment qu'ils avaient obtenu un carbure d'hydrogène $C^{30}H^{50}$ qu'ils considèrent comme identique au squalène. L'opinion actuelle serait que le squalène est un dihydrotriterpène $(C^{10}H^{16})^3 + H^2$.

Il a été reconnu, d'autre part (105), que des parentés biologiques étroites existent entre le squalène $C^{30}H^{50}$ et le cholestérol $C^{27}H^{46}O$ et que la transformation réciproque de ces composés l'un dans l'autre semble s'effectuer facilement dans l'organisme des poissons qui les élaborent. On s'explique difficilement, en l'état actuel de nos connaissances, comment cette transformation peut se produire.

Puisque j'ai commis l'imprudence de quitter le domaine de l'histoire pour m'engager sur le terrain de l'actualité, j'ajoute que le squalène et le spinacène ne paraissent pas être des composés uniques en leur genre.

Des physiologistes anglais, Channon et Marrian (106) ont trouvé dans les lipides extraits du foie de l'homme, du mouton, du cheval et du porc, un (ou plusieurs?) carbures d'hydrogène dont la formule n'est pas exactement fixée, les quelques propriétés connues laissant à hésiter entre : $C^{32}H^{54}$, $C^{33}H^{56}$, $C^{34}H^{58}$.

Plus récemment, en 1928, un chimiste japonais, Kimura (107), a retiré du foie du cachalot un hydrocarbure qui correspondrait à la formule $C^{35}H^{60}$.

La dernière en date des découvertes a été faite par Tsujimoto, qui a retiré un nouveau carbure de l'huile de foie d'un poisson de la famille des Serranidés, le *Stereolepsis Ischigani* (Hilgendorf). L'étude n'en est encore qu'ébauchée. Il aurait une formule encore plus condensée que les précédents ; elle serait : $C^{45}H^{76}$ ou $C^{46}H^{78}$ (108).

Pour terminer ce rapide exposé des progrès de nos connaissances sur les matières insaponifiables des huiles d'animaux marins, il reste à dire quelques mots des alcools que l'on en a retirés ces dernières années.

L'alcool cétylique ou éthal de Chevreul, n'est plus un composé isolé parmi les principes immédiats retirés des graisses animales, l'alcool octodécylique et l'alcool tétradécylique, ses homologues supérieur et inférieur existent aussi, quoique en faible quantité, dans le blanc de baleine (109). Enfin, un alcool non saturé, l'alcool oléylique a été trouvé en abondance dans l'huile retirée des diverses parties du corps du cachalot. On l'a trouvé aussi dans diverses

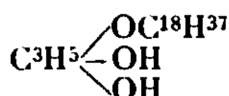
(103) *J. Chem. Soc.*, 1926, t. **129**, p. 1630; 1929, t. **132**, p. 873 et 883 ; 1930, t. **133**, p. 2547.
(104) *Helv. Chim. Acta*, 1931, t. **14**, p. 78.
(105) *Bull. Soc. Chim.*, 1929 (4), t. **45**, p. 498.
(106) *Biochem. Journ.*, 1926, t. **20**, p. 409.
(107) *Chem. Umschau*, 1928, t. **35**, p. 317.
(108) *Bull. chem. Soc. of Japan*, 1931, vol. 6, p. 237.
(109) *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 663.

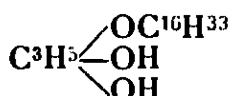
autres huiles d'animaux marins et notamment dans l'huile que l'on peut extraire de l'estomac de certains oiseaux de mer et dans le foie d'un petit squale en forme d'anguille, le Chlamydoselachus anguineus (110) :

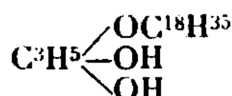
Les trois alcools : cétylique....... $C^{16}H^{34}O$
octodécylique....... $C^{18}H^{38}O$
oléylique....... $C^{18}H^{36}O$

semblent exister dans certaines huiles de foie de raie et de squales sous une forme fort intéressante dont l'étude est malheureusement encore peu avancée.

Deux savants japonais Tsujimoto et Toyama ont découvert en 1923 des glycols spéciaux : les glycols batylique $C^{21}H^{44}O^{3}$, chimylique $C^{19}H^{40}O^{3}$ et sélachylique $C^{21}H^{42}O^{3}$. Ces composés semblent être des éthers oxydes des alcools octodécylique, cétylique et oléylique et de la glycérine :







il existe certainement d'autres alcools dans les huiles d'animaux marins, mais ils sont encore peu connus et aucun d'eux n'a pu être saisi; leur étude présente des difficultés demeurées insurmontables. On dit d'eux qu'ils sont des alcools résineux, leur sensibilité vis-à-vis de nos réactifs est extrême; potasse et anhydride acétique les brunissent et les résinifient ; il se pourrait que, plus encore que les cholestérols, ils soient les porteurs de l'activité biologique dite « action vitaminique ».

Les glycérides mixtes.

On sait que l'on a admis pendant très longtemps comme un véritable dogme que les corps gras étaient constitués par des mélanges de glycérides simples, tristéarine, tripalmitine, trioléine, etc., conformément aux conclusions premières de Chevreul. Braconnot et Chevreul lui-même avaient cependant, tout au début de leurs travaux sur les graisses, isolé de divers corps gras des substances solides à bas point de fusion et avaient reconnu que ces substances fournissent à la saponification un mélange d'acides gras dont on peut séparer de l'acide oléique et de l'acide margarique. En 1838, Pelouze et Boudet (111) émirent les premiers l'opinion que l'oléine peut former avec la stéarine et la margarine de « véritables combinaisons définies solides » ; c'est ainsi qu'ils retirèrent du beurre de cacao une substance fondant à 29° dans laquelle, disaient-ils, la stéarine se trouve combinée avec l'oléine parce que la saponification la convertit en un mélange d'acide stéarique et d'acide oléique. Une autre combinaison semblable fut

(110) *Chem. Umsch,*, 1924, t. 31, p. 13. — Voir aussi Davies Heilbrom et Owers, *J. Chem. Soc.* (2), p. 2542 et 2544.

(111) *Journ. de Pharm.*, 1838, t. 24, p. 385.

retirée de l'huile d'olive mais son point de fasion n'était que de 20°. Pelouze et Boudet furent amenés à la considérer comme formée d'une combinaison d'oléine et de margarine,

« Nous démontrons, disaient-ils, l'existence de ces combinaisons par l'invariabilité de leur point de fusion, par leur composition élémentaire constante et par l'impossibilité d'en séparer rien d'hétérogène à l'aide d'un dissolvant quelconque. »

Si l'on veut bien se rappeler qu'en 1838, la nature d'alcool triatomique de la glycérine était encore inconnue, on se rendra compte de ce qu'avait de remarquable à cette époque les déductions de Pelouze et Boudet qui furent les premiers à signaler l'existence d'oléostéarine et d'oléomargarine.

Après que Würtz eut préparé les éthers mixtes des glycols, Berthelot annonça bien la possibilité d'existence d'éthers de la glycérine dans lesquels deux ou même trois acides gras différents éthérilieraient chacun pour leur compte une des fonctions alcool, mais ces déductions ne sortirent guère du domaine de la spéculation (112).

Nous avons vu précédemment aussi que Würtz avait écrit, en 1856, la formule de la glycérine $C^3H^5\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$. Cette formule à demi développée est exacte, elle est encore utilisée très souvent de nos jours, mais elle est incomplète en ce sens qu'elle ne fait apparaître aucune différence entre les trois fonctions alcool.

La notion d'alcool secondaire n'a pénétré que plus tard dans la science chimique. Nous en sommes redevables à Friedel (113) qui, en 1863, montra que les cétones fournissent par fixation de H^2 des alcools particuliers et que ceux-ci, déshydrogénés, redonnent les cétones dont on est parti, de telle sorte qu'on fut amené à considérer ces dernières comme les aldéhydes des alcools secondaires.

La synthèse de la glycérine réalisée par Friedel (114), et Sylva, en 1873, établissait sa constitution; toutefois, c'est Würtz qui semble avoir écrit le premier, en 1879, la formule développée aujourd'hui classique :



$$CH^2OH.CHOH.CH^2OH \quad (115)$$

Au point de vue de la constitution des glycérides son importance apparaît d'une façon tellement évidente qu'il n'est pas utile d'insister plus longuement sur ce point.

Certains auteurs étrangers (116) ont attribué au chimiste allemand Linnemann le mérite d'avoir, le premier, indiqué cette formule en 1886. Comme on peut en juger, la priorité de Würtz est indiscutable.

On a coutume aujourd'hui de désigner les deux fonctions alcool

(112) Berthelot, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Paris. 1860, vol. 2, p. 33 et suivantes.

(113) *Bull. Soc. Chim*, 1863, t. 5, p. 247, *C. R.* 1862, t. 55, p. 53-58.

(114) *J. Pharm. et Chim.*, 1873, (4), t. 18, p. 282.

(115) Würtz, *La théorie atomique*, Paris, 1879, p. 207.

(116) Bauer, *chem. Umsch.*, 1927, t. 34, p. 171.

primaire de la glycérine par les lettres α et α' et la fonction alcool secondaire par la lettre β.

La première observation précise concernant l'existence des glycérides mixtes dans une huile ou graisse remonte à 1896. Elle est due au chimiste allemand Heise (117) qui retira des graines d'un arbre de l'Est Africain, l'Allambackia Stuhlmani, un suif végétal (« suif de M'Kani » des indigènes) en grande partie constitué par un glycéride fondant à 45°. Ce glycéride fut reconnu comme étant une oléodistéarine. Son étude fit apparaître pour la première fois la propriété curieuse et fort troublante, du double point de fusion. Le produit cristallisé dans un mélange d'alcool et d'éther fondait nettement à 45°, mais lorsqu'il avait repris l'état solide son point de fusion n'était plus que de 27 à 28°, il ne revenait à sa valeur initiale qu'après plusieurs jours. On profita de cette particularité pour révoquer en doute l'existence des glycérides mixtes et supposer qu'on devait avoir affaire à une combinaison solide d'oléine et de stéarine (Lewkowitsch). Cependant, en 1899, deux autres chimistes allemands Henriquès et Künn (118) retrouvèrent ce glycéride dans la même graisse et le caractérisèrent nettement par la détermination de son indice d'iode et la préparation de son dérivé chloroiodé.

Toutefois l'opinion de l'existence exclusive des glycérides homogènes dans les corps gras fut très difficile à déraciner de l'esprit des chimistes et ce n'est que progressivement et lentement que l'existence des glycérides mixtes finit par s'imposer à eux. En revanche, l'opinion qui tend à prévaloir aujourd'hui est toute contraire ; on estime, en effet, que ce sont les glycérides mixtes qui sont la règle et que les glycérides homogènes sont l'exception.

Actuellement on connaît un nombre assez important de glycérides mixtes cristallisés (de 30 à 35). Ce sont surtout les chimistes allemands qui se sont attachés à leur séparation et à leur étude.

Il n'est pas de travail plus décevant que celui que l'on doit s'imposer pour conduire à bien de semblables recherches. Le nombre de cristallisations que l'on est obligé de faire, le nombre de fractions sans cesse plus nombreuses et plus petites qu'il faut étudier est à peine croyable.

Il est arrivé qu'après avoir mis en œuvre au départ plusieurs kilogs d'une matière première on est parvenu à obtenir après des mois d'un travail opiniâtre 1 à 2 grammes d'un produit pouvant être considéré comme suffisamment pur.

Les noms de Bömer (119). de Amberger (120), Klimont (121), et de leurs collaborateurs restent attachés à ces patientes séparations.

La seule méthode est celle des cristallisations Pour arriver à l'étendre davantage, on s'est aidé de l'élaïdisation qui transforme

(117) *Chem. Ztralbl.*, 1896, t. **1**, p. 608. *Chem. Ztralbl.*, 1899, t. **1**, p. 1271. — *Chem. Rev. Fett u. Harz. Ind.*, 1899, t. **6**, p. 91-93.

(118) *D. ch. G.*, 1899, t. **52**, p. 387

(119) *Zeit. f. Unters. d. Nahr. u. Genus*, 1907, t. **14**, p. 116-196 ; 1909, t. **17**, p. 396 ; 1913, t. **25**, p. 321.

(120) *Chem. Umsch.*, 1918, t. **25**, p. 138.

(121) *Monatsh.*, 1903, t. **24**, p. 408 ; 1904, t. **25**, p. 557, 931 ; 1905, t. **26**, p. 565.

en composés solides certains glycérides qui sont liquides à la température ordinaire.

Il convient de signaler enfin le procédé des chimistes anglais Hilditch et Léa (122) pour étudier les glycérides mixtes d'acides saturés et non saturés.

On sait que certains réactifs oxydants scindent les composés éthyléniques par rupture à l'endroit des liaisons doubles avec formation des deux fonctions CO^2H.

Si l'on attaque un mélange de glycérides dissous dans l'acétone par le permanganate de potassium, les glycérides qui contiennent des acides saturés et non saturés conservent intact le reste RCO^2 des acides saturés, tandis que les restes d'acides non saturés sont scindés en divers fragments dont un reste attaché au radical glycérique sous forme d'éther d'un acide bibasique de la forme :



par exemple, qui correspond à un glycéride d'acide sature monobasique et d'acide bibasique. On peut par cette méthode destructrice, mais qui n'est que, partiellement destructrice, reconnaître l'existence de glycérides mixtes qui ne seraient décelables par aucun autre moyen.

Quand on a réussi à isoler à l'état presque pur un ou plusieurs glycérides mixtes, il convient d'en faire l'étude en les saponifiant et isolant ensuite pour les déterminer, les acides gras qu'ils contiennent. Ces acides gras une fois connus, il reste à établir comment ils étaient associés au reste trivalent CH^2-CH-CH^2 dans le principe immédiat dont on les a retirés, tâche toujours très laborieuse et souvent impossible. La variété des combinaisons que peut donner l'éthérification de la glycérine par les acides gras est à peine croyable. Le calcul démontre qu'une graisse qui ne contiendrait que les trois acides gras les plus répandus : l'acide palmitique, l'acide stéarique et l'acide oléique, peut les contenir sous la forme de 18 combinaisons différentes; s'il existe cinq acides gras le nombre des glycérides possible atteint 75 et il est des graisses dont on a pu retirer jusqu'à 10 acides gras différents!

Je n'insiste pas davantage et je signale simplement que la très grande diversité des corps gras connus s'explique par l'existence des glycérides mixtes. C'est ainsi que, pour ne citer qu'un exemple, que le suif de mouton et le beurre de cacao contiennent les mêmes acides gras associés à peu près dans les mêmes proportions, mais ceux-ci sont groupés différamment sur le reste $\underset{|}{CH^2}.\underset{|}{CH}.\underset{|}{CH^2}$ et cette seule particularité suffit à créer entre les deux substances des différences profondes.

Comme on le voit les progrès des méthodes de la chimie font apparaître combien sont grandes les difficultés d'étude des corps gras naturels.

(122) *Chem. Soc.*, 1927, t. 130, p. 3106; 1928, t. 131, p. 1576.

La seule méthode actuellement connue pour identifier un glycéride mixte consiste à préparer par voie de synthèse tous les glycérides théoriquement possibles contenant les acides gras qui entrent dans sa composition et à les comparer un à un avec le glycéride naturel. Je ne parlerai pas ici des méthodes de synthèse des glycérides qui sont fort délicates et ne conduisent pas toujours au composé attendu. Les progrès les plus récents et les plus importants dans cette partie de la chimie organique sont dûs aux travaux des chimistes allemands Em. Fischer (123), Abderhalden et Eichwald (124).

Du point de vue analytique on a pu tirer de précieux renseignements de la connaissance des glycérides mixtes et l'on sait aujourd'hui reconnaître la présence du suif de bœuf dans le saindoux en examinant les glycérides cristallisés que laisse déposer une solution de cette graisse dans divers solvants organiques (125).

Hydrogénation des huiles et graisses.

J'ai conservé pour terminer cet exposé historique, une découverte française, l'hydrogénation catalytique de Messieurs Sabatier et Senderens, qui a eu sur les progrès de la technique moderne des corps gras une telle influence qu'elle a fait naître une industrie nouvelle aujourd'hui en plein essor.

On sait combien l'étude de la transformation de l'acide oléique en un acide solide de point de fusion suffisamment élevé a provoqué de recherches à l'époque où l'industrie des bougies stéariques était à son apogée. Il y a 60 à 70 ans, la bougie était universellement employée pour l'éclairage et l'acide oléique (oléine commerciale) constituait un sous produit abondant dont les quantités énormes qui encombraient le marché trouvaient difficilement preneur.

La fusion de l'oléate de sodium ou de potassium avec un excès d'alcali, réaction de Warrentrap (126), apportait bien une solution du problème, puisqu'elle fournit du palmitate de sodium et de l'acétate de sodium, mais cette réaction, coûteuse et difficile à bien conduire, n'eut jamais une importance pratique très grande. L'élaïdisation conduit, elle aussi, à un acide solide, mais elle fournit un produit difficile à purifier et dont le point de fusion est trop bas.

Malheureusement, c'est au moment où l'industrie de la bougie stéarique était à son déclin que fut trouvée la solution tant recherchée du problème industriel, qui eut à son heure une si grande importance.

On sait que c'est en Allemagne, en 1902, que la mise au point pratique de l'hydrogénation catalytique des huiles pour les transformer en « huiles durcies » a été faite et que le nom du chimiste Normann (127) reste attaché à cette application nouvelle de la découverte de nos savants compatriotes Sabatier et Senderens. La

(123) *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1589-1609.
(124) *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 1 56-2880; 1915, t. **48**, p. 1852.
(125) *Chem. Rev.*, 1906, t. **13**, p. 240.
(126) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1840, t. **35**, p. 209.
(127) *D. R. P.*, 1902, N°. 141.029. Le prince et Sweke à Herford.

part contributive de Normann fut de montrer que l'opinion qui avait eu cours auparavant et d'après laquelle l'hydrogénation catalytique n'était possible qu'entre l'hydrogène et une substance organique prise à l'état de vapeur, n'était pas rigoureusement exacte.

L'industrie de la stéarinerie ayant beaucoup perdu de sou importance ancienne, on pouvait croire que l'hydrogénation des huiles arrivait trop tard. La portée pratique de cette découverte a cependant été considérable pour tout un groupe d'huiles que leurs propriétés organoleptiques, leur odeur notamment, avaient fait écarter de tous les usages nobles : les huiles de baleine et les huiles de phoques. L'hydrogénation de ces huiles fournit des matières grasses solides qui n'ont plus l'odeur particulière de poisson qui en faisait rejeter l'emploi dans la savonnerie, bien plus, elles ont trouvé aujourd'hui un important débouché dans l'industrie de la margarine dont le développement va croissant d'année en année. Quant MM. Sabatier et Senderens poursuivaient leurs premières recherches sur l'hydrogénation des composés organiques en présence du nickel ou du cuivre réduit, ils étaient sans doute bien loin de penser que l'industrie de l'armement pour la chasse à la baleine et aux phoques en tirerait les avantages que l'on sait. Les armateurs dont les entreprises ont été à un moment donné si prospères connaissent-ils au moins le nom des deux savants auxquels ils sont redevables en grande partie de cette prospérité? Question imprudente qu'il est peut-être préférable de laisser sans réponse.

A l'heure actuelle, l'hydrogénation catalytique des corps gras semble s'orienter vers la conquête de nouvelles applications. Pratiquée sous de très hautes pressions et à température relativement basse en présence de catalyseurs mixtes Cu-Ni, elle permet de réaliser en grand et sans difficulté la transformation de la fonction acide carboxylé en fonction alcool primaire. L'alcool octodécylique resté jusqu'à ces derniers temps une curiosité de laboratoire est dès maintenant un produit de fabrication courante. On lui cherche des applications et l'on dit que les sels alcalins de son éther sulfurique acide et plus encore du dérivé sulfoné $C^{18}H^{37}SO^{3}H$ constituent des savons qui présentent sur les sels correspondants des acides carboxylés l'avantage de n'être point précipités par les eaux calcaires ou magnésiennes. On prédit même qu'ils supplanteront le savon ordinaire que nos ancêtres gaulois ont inventé et que la civilisation antique ne connut point (128).

On s'efforce également de lancer dans le commerce des alcools non saturés (oleylique et physétoieylique) mais le mode d'obtention de ces composés est tenu rigoureusement secret.

Conclusions.

A la fin de cette revue historique qui a fait défiler devant nous une période d'environ 150 ans et qui nous a permis de remémorer en un raccourci à la fois long et bref les efforts et les découvertes de

(128) Voir un article de revue sur ce sujet. Schrauth. *Chemiker Zeitung*, 1931, t. 55, p. 3 et 17.

plusieurs générations de chimistes, il paraît opportun d'essayer de tirer quelques conclusions qui montreront qu'il ne serait ni sage, ni prudent de vouloir juger la science d'autrefois en lui opposant celle d'aujourd'hui. L'expression de ce que nous croyons être la vérité et qui n'est que l'image transitoire que nous nous faisons d'elle, est sans doute moins confuse en ses contours et plus précise dans ses détails que ne l'étaient les croyances anciennes que nous sommes trop souvent portés à considérer avec vanité comme un chaos de préjugés.

Les huiles et graisses, disait-on avant Chevreul, sont constituées par un principe fondamental, le principe huile auquel les espèces vivantes qui élaborent les corps gras ajouteot une série de caractères particuliers. Unité fondamentale masquée sous la couverture de qualités spéciales surajoutées par les espèces vivantes, telle était en somme l'opinion *a priori*, plus philosophique que chimique qui régnait à l'époque de l'abbé Rozier et de Fourcroy. Essayons, si possible, d'apprécier dans quelle mesure et jusqu'à quel point un siècle et demi de science expérimentale a modifié les croyances anciennes et peut-être arriverons-nous à cette couclusion qu'elles ont été plutôt confirmées et précisées que détruites.

Nous disons aujourd'hui : les lipides (pour employer la nomenclature nouvelle) sont constitués par des éthers d'une série particulière de composés organiques acides, les acides gras, et d'un alcool triatomique le glycérol. La fonction éther gras du glycérol ne représente-t-elle pas en somme, exprimé dans le langage scientifique de notre époque, le principe fondamental que nos aînés avaient conçu *a priori* et d'une manière plus obscure? Nous savons il est vrai que ce principe est constitué par l'association de divers fragments possédant un ensemble de caractères communs que notre science chimique, bien plus apte à détruire qu'à créer, sait dissocier les uns des autres, mais n'arrive que difficilement, quand elle y parvient, à replacer dans leur arrangement primitif. La nature chimique spéciale du glycérol fait que les modalités d'association des acides gras avec lui sont extraordinairement nombreuses et c'est dans ces modalités mêmes que réside pour une part importante la grande variété des lipides.

Par ailleurs les glycérides sont toujours associés à une quantité plus ou moins grande, mais généralement assez faible, de substances insaponifiables qui apportent avec elles le caractère de l'un ou de l'autre des deux règnes organiques et parfois celui des espèces ou des groupes d'espèces vivantes elles-mêmes.

Peu de temps après les découvertes de Chevreul, on a cru à l'unité de la composition des graisses. Quelques principes immédiats simples, l'oléine, la margarine, la stéarine et exceptionnellement la phocéine et la butyrine, associées en proportion variables, c'était là, pensait-on, toute la chimie de ces substances. Plus nos connaissances ont progressé et plus il a fallu reconnaître au contraire que leur variabilité est très grande et que le sentiment intuitif obscur de nos aînés qui considéraient cette variabilité comme aussi grande que celle des espèces vivantes elles-mêmes n'était pas le chaos de préjugés que l'on avait voulu dire. Demain

peut-être la graisse de caméléon et celle de vipère seront, l'engoument aidant, des remèdes recherchés à cause des stérols, des acides gras ou des glycérides spéciaux qu'elles contiennent et il faudra se hâter d'en user pendant qu'elles guériront. La vieille paysanne qui voulait à tout prix se procurer de la graisse de verrat pour soigner les brûlures de sa fille, nous paraîtra moins ridicule si nous voulons penser à la découverte des hormones.

***

Parmi les conclusions que l'on peut tirer de l'étude historique du développement de la chimie des lipides, il en est une autre qui paraît particulièrement digne de fixer notre attention.

Cette longue page d'histoire de la science chimique a été écrite à ses débuts et par la suite pendant une période de plus de soixante d'années, presqu'entièrement par des savants français. Après l'invention, bien française, de la margarine par Mège Mouriès, nous avons perdu brusquement la maîtrise que nous possédions dans ce domaine.

Peut-on rechercher et trouver la cause d'un déclin qui fut rapide et profond? Reconnaissons d'abord que nos chimistes analystes ne voulurent pas entreprendre sérieusement l'étude des problèmes épineux que soulevait la falsification du beurre avec son sosie industriel la margarine et qu'ils s'attachèrent davantage à supprimer la cause de leurs ennuis qu'à surmonter les difficultés analytiques qui s'imposaient à eux. N'a-t-on pas imprimé chez nous que la consommation de la margarine était un danger pour la santé publique parce qu'elle était fabriquée avec la partie molle du suif fondu à basse température et qu'elle pouvait être une cause de propagation du choléra?

Pendant ce temps les chimistes autrichiens et allemands mettaient sur pied les méthodes d'analyse dites « indices chimiques » qui sont aujourd'hui universellement répandues. C'est le plus souvent par elles que les débutants abordent l'étude de cet important chapitre de la chimie organique et ce sont les noms de Hehner, de Reichert, de Köttstörfer et de Hübl qu'ils apprennent d'abord et cela bien souvent avant d'entendre prononcer les noms de Chevreul, Pelouze, Berthelot et Würtz, lorsque l'on ne se contente pas simplement, de leur dire sans fixer aucun détail historique que le glycérol est un propane triol, deux fois alcool primaire, une fois alcool secondaire et que les graisses sont constituées par les éthers de cet alcool et des acides gras.

On sait que la méthode de Hübl fit naître les recherches qui permirent de débrouiller la question des acides gras liquides restée longtemps obscure et que la part qui nous revient dans le développement de cette partie de la chimie des graisses est assez restreinte.

Ce sont encore les chimistes analystes, Salkowski et Bömer qui ont écrit le chapitre des matières insaponifiables si important au point de vue de la recherche des fraudes et si important aussi au

point de vue de la génèse biologique des lipides et de leurs parentés avec les stérols,

Analystes étrangers encore ceux qui ont établi l'existence incontestable des glycérides mixtes et en ont entrepris l'étude, et si la découverte de l'hydrogénation catalytique n'était pas française, nous serions amenés à constater à combien peu est réduite la part contributive de nos laboratoires dans les progrès de la chimie des lipides pendant les cinquante dernières années.

On a coutume de dire que la science n'a pas de patrie ou qu'elle est une vaste patrie sans frontières. Sans doute les progrès que peuvent faire les connaissances humaines doivent nous réjouir d'où qu'ils viennent. Mais pour aussi vrai que soit ce lieu commun, dont on a trop usé pour ne pas en avoir abusé, il ne doit pas nous faire oublier que si la science n'a pas de patrie, les divers apports dont elle est faite en ont une. Ceux dont les générations qui nous ont précédés ont enrichi le patrimoine commun dans le domaine de la chimie des lipides comptent parmi les plus nombreux et les plus importants. Les principales industries modernes qui utilisent les corps gras savonnerie, stéarinerie, glycérine, margarinerie, hydrogénation, ont pour origine des découvertes françaises. La tradition de Chevreul, de Pelouze, de Berthelot et de Würtz, un moment abandonnée dans leur pays doit y revivre et ce serait déchoir que d'oublier les devoirs qu'impose un semblable héritage à ceux qui le reçoivent.

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES SUBSTANCES A HYDROGÈNE MOBILE MÉTHYLÉNIQUE (*)

par MIRCEA V. IONESCU

Un grand matériel expérimental, ainsi qu'une série importante de recherches, ont montré que toutes les fois que des atomes ou des groupements atomiques non saturés, se trouvent dans le voisinage immédiat de groupements CH, OH ou NH, le champ de valence de l'atome d'hydrogène est relâché, de sorte qu'il acquiert une mobilité plus ou moins prononcée et par conséquent une aptitude particulière de réaction; dans tous ces cas, l'atome d'hydrogène devient actif. C'est exactement le cas des dérivés du triphényl-méthane, des dérivés nitrés et nitrosés, des imides, du pyrrol, du cyclopentadiène, de l'indène, du fluorène, des éthers-sels méthylés, des cétones-méthylées et surtout des éthers-sels-β-cétoniques, β-dicétoniques, etc.

Parmi ces substances, celles qui ont un hydrogène méthylénique ou méthylique actif sont particulièrement intéressantes. Par leur mode de formation, aussi bien que par l'ensemble des réactions qu'elles fournissent, ces substances doivent constituer un chapitre à part de la chimie organique.

En effet, si nous examinons brièvement les caractères chimiques des différentes substances à méthylène actif, on peut aisément constater qu'elles ont un ensemble de réactions caractéristiques; ainsi :

a) Ces substances donnent, avec les alcoolates ou les dérivés organo-métalliques, des composés métalliques plus ou moins stables; en beaucoup de cas les composés obtenus appartiennent à la forme tautomère de la substance.

b) Elles donnent avec les halogènes, notamment avec le brome, des dérivés de substitution; en beaucoup de cas la réaction a lieu facilement et s'effectue à la température ordinaire.

c) Souvent les substances à méthylène actif donnent, avec les halogénures d'alcoyle, des dérivés de substitution (en présence d'alcoolate alcalin comme milieu condensant).

d) Ces substances donnent, avec les éthers sels des acides carboxyliques, par élimination d'alcool, les cétones correspondantes (avec l'éther formique elles donnent un aldéhyde).

e) Avec les aldéhydes, les substances ci-dessus donnent des produits de condensation, par élimination d'eau et formation d'une double liaison éthylénique, qui dans certains cas est très active.

(*) Conférence reçue le 11 mai 1931.

Dans ces cas la condensation s'effectue à l'aide des alcalis alcooliques, des alcoolates alcalins, de l'ammoniaque alcoolique et autres bases, comme la pipéridine, la diéthylamine, ou la pyridine, ainsi que l'acide chlorhydriquc (en milieu anhydre) ou des déshydratants comme les acides sulfurique, acétique, etc.

f) Avec l'acide nitreux (ou les éthers correspondants) les substances à méthylène actif forment les dérivés nitrosés correspondants, ou leurs isomères (les oximes), qui, par hydratation ultérieure, déterminent au point d'attaque la formation d'un groupement carbonilique.

g) Avec les dérivés nitrosés aromatiques, les substances à méthylène actif donnent naissance aux azométhine-dérivés, qui par ébuliition avec les acides minéraux aqueux, sont décomposés, en fournissant le dérivé aminé et la cétone correspondante.

h) Les sels de diazonium ou les hydrates diazoïques forment des dérivés azoïques, etc.

La totalité de ces réactions et bien d'autres sont dues à la mobilité de l'atome d'hydrogène méthylénique. En beaucoup de cas cette mobilité est très grande; l'atome d'hydrogène devient ionisable et la substance forme en solution un mélange allélotrope des deux formes tautomères en équilibre. Il s'agit dans ce dernier cas, des phénomènes d'isomérie d'ionisation (Hantzsch, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 578). Ces sortes de substances présentent le caractère d'un acide faible (pseudo-acide).

En considérant ces caractères, j'ai commencé, il y a quelques années, une série de recherches sur les substances à méthylène actif. Le résultat de ces recherches, qui ont fait l'objet d'une série de communications antérieures, a conduit à trois nouvelles réactions caractéristiques de ces types de dérivés. L'étude d'ensemble de ces réactions et les conclusions qui s'en suivirent font l'objet de ce mémoire qui comprend les trois chapitres suivants :

1. Le caractère additif des substances à hydrogène mobile méthylénique.
2. Réactions de double substitution ionique des substances à hydrogène mobile méthylénique.
3. Action des substances à hydrogène mobile méthylénique sur l'hexaméthylènetétramine.

Chapitre Premier.

Le caractère additif des substances à hydrogène mobile méthylénique.

On sait que les substances, contenant des doubles liaisons éthyléniques, peuvent addditionner de l'éther malonique et acétylacétique. Vorländer et d'autres savants, en étudiant ces sortes de substances, ont observé que parmi les composés organiques non saturés, à savoir les hydrocarbures et les alcools non saturés, les cétones et les éthers sels non saturés, ainsi que les cétoximes et les amides $\alpha\beta$ non saturées, il n'y a que les dérivés éthyléniques, ayant une double liaison en $\alpha\beta$ par rapport à un groupement car-

bonyle, qui soient capables de donner des produits d'addition avec l'éther malonique et l'éther acétylacétique. Selon Vorländer le mécanisme général de ces réactions est le suivant :



La totalité de ces travaux, comme je l'ai déjà démondré (1), rentre dans le cadre des réactions qui ont comme fondement dynamique un processus d'addition, que l'on explique par la théorie générale de J. Thiele et qui peut être précisé comme « *un phénomène d'addition des substances à méthylène actif aux systèmes conjugués hétérogènes asymétriques*.

Malgré toutes les recherches entreprises dans ce domaine on n'a pas encore formulé le mécanisme général de ces réactions, comme un corollaire naturel de la théorie de Thiele. C'est pour cela que j'ai trouvé intéressant de poursuivre l'étude du caractère additif de ces systèmes conjugués. Les résultats de ces études m'ont amené aux conclusions suivantes :

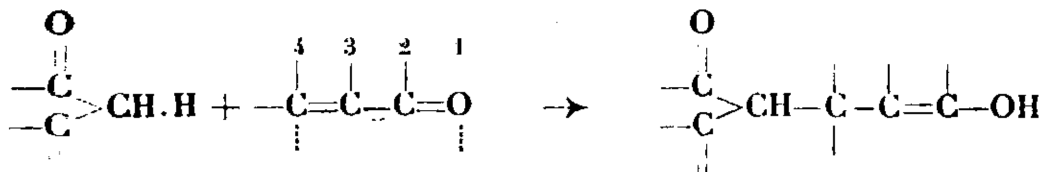
1. Comme dans le cas de l'addition de l'hydrogène, des acides halogénés, etc., les substances contenant des systèmes conjugués hétérogènes asymétriques peuvent additionner aussi des composés à hydrogène mobile méthylénique (2).

2. Dans ces additions des composants hétérogènes, dans lesquels l'un est l'atome d'hydrogène et l'autre le carbone méthylénique actif, deux facteurs interviennent pour l'orientation des groupements, qui entrent dans la molécule :

a) les affinités respectives des composants, qui entrent en réaction ;

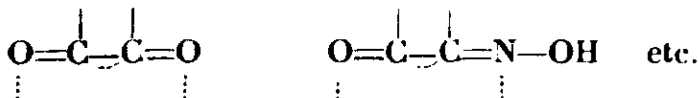
b) les points d'activité maxima du champ de valence, c'est-à-dire les points actifs du système conjugué, dont l'un est toujours l'oxygène carbonylique.

Le schéma général qui représente le cas typique de ces réactions sera par conséquent :



Un grand nombre de réactions a montré la généralité du phénomène et l'exactitude de l'interprétation.

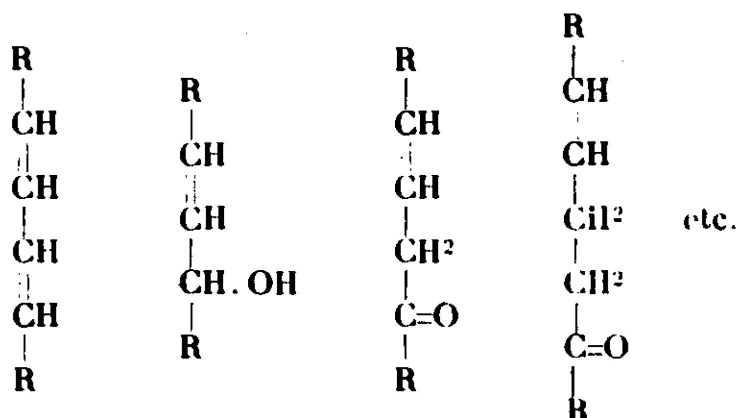
La théorie ainsi formulée nous montre pourquoi les systèmes conjugués des types :



(1) Voir surtout M. V. Ionescu, *Bull. Soc. chim. Cluj*, 1925, t. 3, p. 18. *Bull. Soc. chim. France*, 1927, t. 41, p. 1094; etc.

(2) Comme par exemple : la méthyl-éthyl-cétone, la désoxy-benzoïne, l'éther malonique et acétyl-acétique, l'acétyl-acétone, l'indanedione, la méthone, laphényl-méthyl-pyrazolone, la bi-indone, etc.

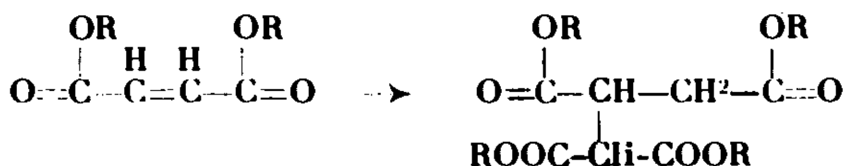
ne donnent pas de produit d'additions avec les substances à méthylène actif. De même, Vorländer (3), étendant ses recherches sur les composés non saturés, à savoir sur les composés du type



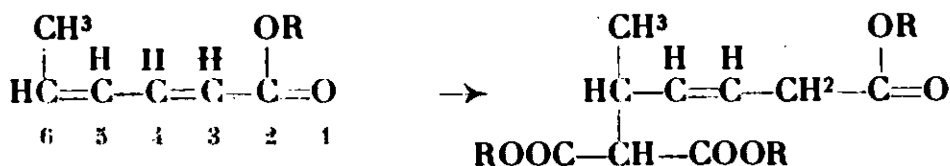
constate, sans l'expliquer, qu'aucune de ces substances ne fournit des produits d'addition avec les éthers malonique et acétylacétique

Ces résultats ne sont que la conséquence naturelle de la théorie, telle que je l'ai formulée ci-dessus.

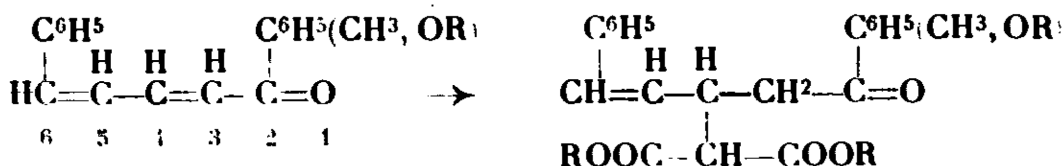
Si la théorie ainsi formulée nous permet d'expliquer et de prévoir *a priori* la marche des réactions d'addition, en échange nous sommes obligés de constater que en d'autres cas l'explication et la prévision de ces réactions, dans le cadre strict de la théorie de Thiele, est impossible ou tout au moins insuffisante. Quelques exemples illustreront mieux cette assertion. Ainsi, l'expérience montre que l'éther fumarique additionne de l'éther malonique, pour donner naissance à l'éther tricarballylique :



Les éthers sorbiques additionnent de même de l'éther malonique, conformément au schéma :

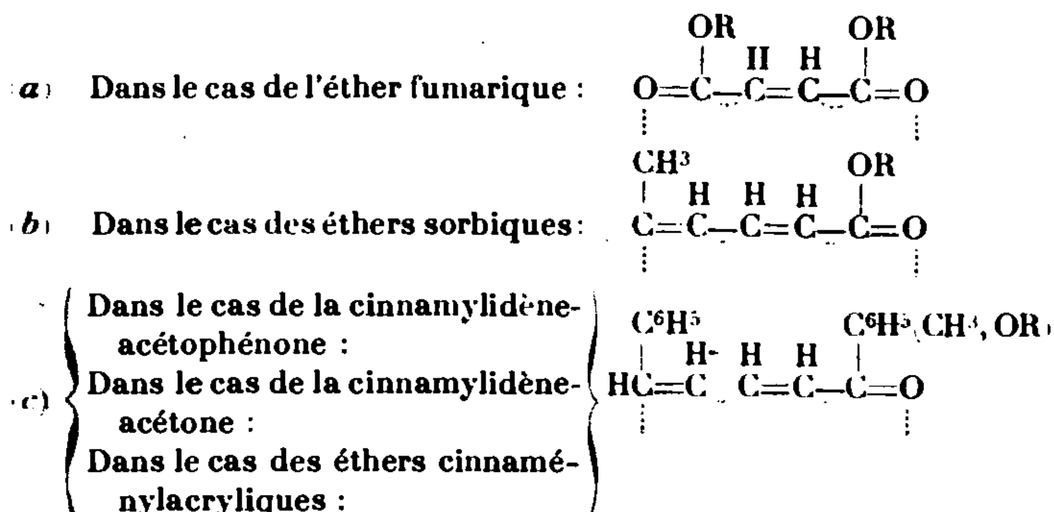


La cinnamylidène-acétophénone, la cinnamylidène-acétone et les éthers cinnaménylacryliques, dans les mêmes conditions, donnent les produits d'addition du type :



(3) VORLANDER, *Lieb. Ann.*, t. **345**, p. 234-235.

En représentant conformément à la théorie de Thiele la structure de ces substances, nous aurons les formules suivantes :

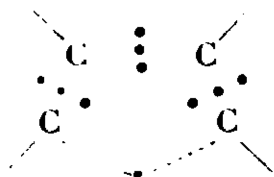


Conformément à la théorie formulée ci-dessus il faudrait que les dérivés du type *a* n'additionnent pas de l'éther malonique, fait qui est en contradiction avec l'expérience. Conformément à la même théorie, les dérivés du type *b* et *c* devraient en additionner dans la même position (à savoir dans 1,6); ce que l'expérience contredit également. En effet, les dérivés du type *b* additionnent conformément à la théorie (dans la position 1,6): en revanche les dérivés du type *c* additionnent différemment (en 1,4, c'est-à-dire de la même manière que les dérivés du type *a*). De nombreux cas encore ne suivent pas la théorie de Thiele; tels sont les amides αβ non saturées, qui n'additionnent pas de substances à méthylène actif, etc., etc.

Evidemment il en résulte que la théorie de Thiele, — très bonne pour expliquer de nombreux cas d'addition aux systèmes conjugués, — n'offre en réalité, qu'un cadre restreint; elle est insuffisante pour nous indiquer, d'un point de vue plus général, la structure du champ de valence des substances non saturées, plus compliquées, ainsi que pour nous expliquer ou nous faire prévoir *a priori*, la manière de réagir de ces substances.

C'est pour cette raison que j'ai cherché, dans la théorie électronique de la valence et de la coordination, une explication des propriétés des substances non saturées, ainsi qu'une connaissance plus précise de la structure du champ de valence de ces substances, dans les cas plus complexes.

Conformément à la théorie électronique (4), le processus d'addition des systèmes conjugués en général est dû à la dislocation d'un ou plusieurs électrons de valence, dont le champ est réparti entre deux atomes du système, à savoir :



(4) J. Stark, *Prinzipien des Atomdynamik*, 1915.

« Tout facteur qui intervient, en modifiant la structure du champ de valence et la répartition des lignes de force des électrons disloqués, auxquels on doit les propriétés additives du système, aura comme effet une modification du caractère additif initial; les facteurs de ce genre seront nommés : Facteurs perturbateurs. »

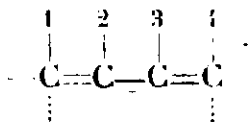
Tous les phénomènes étudiés dans la chimie organique prouvent que l'introduction dans la molécule de certains groupements coordinatifs non saturés, a comme résultat la modification du champ de valence de tous les groupements non saturés qui l'entourent et par conséquent la modification simultanée des propriétés optiques, électriques, magnétiques et chimiques.

Par conséquent, les groupements coordinatifs non saturés peuvent jouer le rôle de facteurs perturbateurs du champ de valence: coordinatifs non saturés sont les groupements avec double liaison ou avec des atomes coordinatifs non saturés comme l'oxygène, le soufre, l'azote, les halogènes, les métaux, etc.

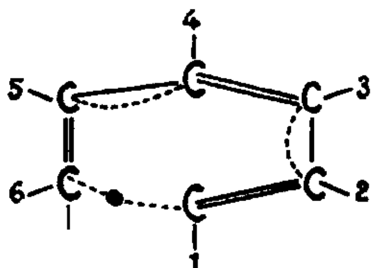
Il en résulte donc que l'introduction d'un groupement coordinatif non saturé, autour d'un système de doubles liaisons conjuguées, aura un effet perturbateur, modifiant ou altérant, jusqu'à éventuelle annihilation des propriétés additives du système conjugué initial, par la désolidarisation des composants du système et la nouvelle répartition des électrons du champ.

Quelle est la nouvelle structure du champ de valence qui en résulte dans ces cas? En certains cas plus simples on peut préciser avec plus ou moins d'exactitude la nouvelle structure du champ qui en résulte et aussi en quoi consiste cette modification des propriétés. Ainsi :

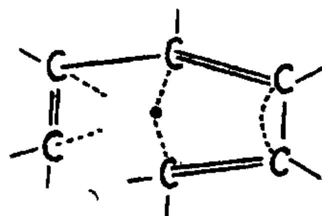
Si nous greffons une nouvelle double liaison éthylénique sur l'atome 4 d'un système conjugué, du type :



les points d'activité maxima du nouveau système se trouvent dans la position 1,6 : parce que dans ce dernier cas, par l'introduction d'une nouvelle double liaison, la répartition du champ de valence est tellement modifiée, que le système tend à passer à une forme d'équilibre plus stable (à minimum d'énergie disponible); la structure du nouveau système sera donc du type :



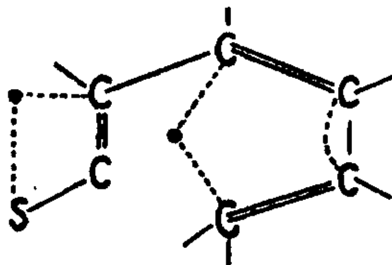
et non du type :



Il en résulte donc que la greffe d'une double liaison sur le système 1,4 joue le rôle d'un facteur perturbateur, en modifiant la

structure et la répartition du champ de valence du système initial.

Si dans le cas du nouveau système : $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=O$ on greffe sur l'atome 6 un radical non saturé (une double liaison, ou un groupement coordinatif) le système tend à passer à une nouvelle forme d'équilibre (à moindre énergie utilisable), formée par deux systèmes conjugués distincts, à savoir :



En ce dernier cas, le système ne devra plus additionner dans la position 1,6, mais dans la position 1,4. C'est ce que l'expérience confirme; ainsi, les cas d'addition de l'éther malonique aux éthers sorbiques, d'une part, et à la cinnamylidène-acétophénone, à la cinnamylidène-acétone et aux éthers cinnaménylacryliques, d'autre part, sont parfaitement justifiés à l'aide de la théorie ainsi formulée.

Cette différence dans la façon de réagir pour des substances en apparence identiques, et qui n'a pu être expliquée jusqu'à présent d'une manière satisfaisante à l'aide de la théorie de Thiele, paraît, du point de vue exposé ci-dessus, comme une conséquence naturelle de la théorie électronique.

Pourtant, le rôle des facteurs perturbateurs et leur action ne se présentent pas toujours aussi clairement que dans ces cas; dans la molécule d'une substance organique il peut entrer des facteurs perturbateurs, dont l'action indirecte et complexe, quoique évidente, ne peut pas cependant s'exprimer dans l'état actuel de nos connaissances et des conceptions de représentation schématique habituelle. Ainsi l'introduction des groupements coordinatifs non saturés comme l'oxydryle, l'alcoxyle, l'amidogène, etc., dans la molécule d'une substance organique non saturée, a, comme nous le savons des effets optiques, qui au moins qualitativement peuvent être prévus autant comme sens que comme ordre de grandeur. Et étant donné que à toute modification des propriétés optiques d'une substance doit correspondre des altérations dans la structure du champ de valence (5), les phénomènes optiques, dont nous avons déjà parlé, nous prouvent que les groupements coordinatifs non saturés, comme l'oxydryle, l'alcoxyle, l'amidogène, etc. devraient en général jouer le rôle de facteurs perturbateurs du champ de valence, et donc des propriétés additives dans le cas des systèmes conjugués.

Le problème ainsi posé nous permet d'entrevoir, du moins d'un seul point de vue, que la différence de comportement chimique, dans une classe homologue, des différents individus vis-à-vis du premier terme de la série, ne consiste pas en autre chose que dans une différence dans la structure du champ de valence des différents

(5) J. Stark, *loc. cit.*, t. 3, p. 203.

homologues vis-à-vis du premier terme de la série, différence que l'actuel système de notation atomique ne nous permet pas de préciser et d'entrevoir. Ainsi on connaît par exemple la différence de comportement chimique entre les aldéhydes alcoyliques et aryliques, ou la différence de comportement entre les différents aldéhydes aryliques, comme l'aldéhyde anisique, le pipéronal, l'aldéhyde diméthylaminobenzoïque d'une part et l'aldéhyde benzoïque (ou les aldéhydes toluyliques, l'aldéhyde cuminique) d'autre part.

De même la différence de stabilité des divers individus d'une classe homologue vis-à-vis du premier terme de la série est un phénomène de perturbation du champ de valence, en fonction des différents substituants coordinatifs non saturés, greffés sur la molécule type de la classe.

De même la modification des propriétés physiques, comme le point de fusion, la solubilité, la réfraction moléculaire, etc., des différents types d'une classe de substances organiques, doit être due à la modification de la structure du champ de valence sous l'action des différents substituants greffés sur la molécule-type de la classe.

La nature de ces perturbations qui jusqu'à aujourd'hui n'a pas été étudiée est difficile à préciser *a priori.*

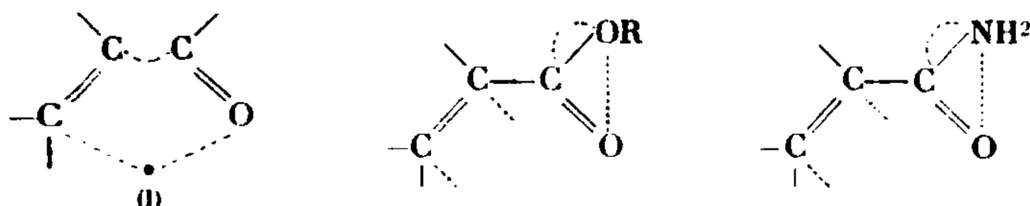
L'étude systématique des différents cas simples permettra d'illustrer et d'élucider d'une manière évidente le rôle joué par les facteurs perturbateurs dans la modification de la structure du champ de valence par conséquent dans la modification des propriétés chimiques en général, c'est-à-dire des propriétés additives; ainsi nous verrons dans cette étude les deux cas suivants :

A. *Modification des propriétés additives d'un système conjugué dans le cas des cétones, des éthers et des amides $\alpha\beta$ non saturés.*

Nous avons vu plus haut que l'introduction d'un groupement coordinatif non saturé dans la molécule d'une substance organique active (c'est-à-dire non saturée d'une façon quelconque) a comme effet une variation des propriétés optiques et qu'à cette variation doit aussi correspondre une modification dans la structure du champ de valence.

D'après ces données, nous devons nous attendre à ce qu'entre les cétones, les éthers et les amides $\alpha\beta$ non saturés, qui tous contiennent un système de deux doubles liaisons du type I, il existe une différence dans la structure du champ de valence et par conséquent aussi une différence en ce qui concerne le caractère additif de ceux-ci. Cette différence de comportement chimique, que la théorie demande *a priori* et qui correspond à une différence dans la répartition du champ de valence, doit être due au greffage du groupement alcoxyle et amidogène sur les systèmes conjugués I. En effet pendant que les cétones $\alpha\beta$ non saturées forment, du point de vue électronique, un système solidaire, donc à propriétés additives, au contraire le greffage d'un alcoxyle ou d'un amidogène, coordi-

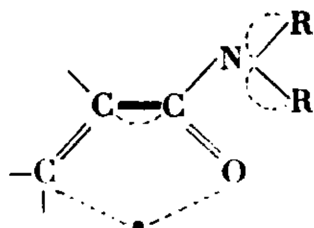
natifs non saturés, vient troubler la conjugaison du système initial, par la solidarisatiou plus ou moins intensive entre les substituants et le carbonyle du système initial, ce que nous pouvons représenter d'une manière simple de la façon suivante :



Et comme au point de vue optique l'amidogène se montre coordinativement moins saturé que l'alcoxyle, nous devrons *a priori* nous attendre à ce que, du point de vue additif, les éthers α.β non saturés se trouvent entre les cétones et les amides α.β non saturés. D'une façon générale, l'effet perturbateur de l'amidogène doit être supérieur à celui de l'alcoxyle.

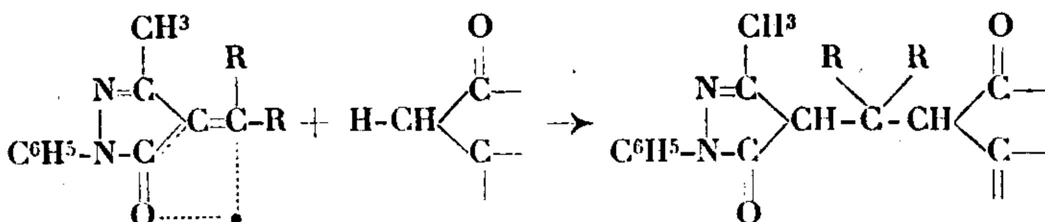
Le contrôle expérimental de ces prévisions théoriques confirme les faits suivants : pendant que les éthers et les cétones α.β non saturés donnent, dans certains cas, avec les éthers malonique et acétylacétique les produits correspondants d'addition (6), au contraire dans ces conditions les amides α.β non saturées ne sont pas capables d'une pareille réaction (3).

Que l'incapacité des amides α.β non saturées à donner des produits d'addition soit due effectivement à l'effet perturbateur de l'amidogène, on peut le constater par le fait que toutes les fois que nous faisons disparaître l'effet de la non saturation coordinative de l'amidogène, les propriétés additives du système conjugué initial reparaissent. Et comme la disparition de cet effet peut s'obtenir par l'introduction autour de l'amidogène de certains groupements coordinatifs non saturés, à savoir : une double liaison éthylénique, un groupement carbonyle, thyocarbonyle ou imino, un noyau arylique, etc., avec lequel l'amidogène peut se solidariser intensivement, conformément à :



il faudrait donc que le nouveau dérivé donne des produits d'addition correspondants; ce que l'expérience confirme. En effet comme nous l'avons montré (7), les arylidène ou les alcoylidène-pyrazolones et leurs analogues, qui sont des substances intensivement colorées, donnent avec les substances à méthylène actif les produits d'addition correspondants, conformément au mécanisme de réaction suivant :

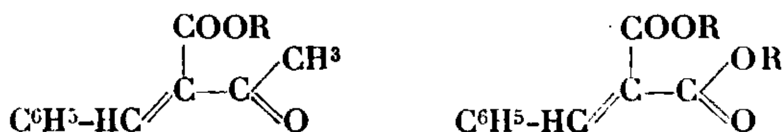
(6) Vorlander, *Lieb. Ann.*, 1896, t. **294**, p. 253.
(7) M. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1927, t. **3**, p. 381.



Dans de tels dérivés les valences coordinatives de l'amidogène étant concentrées sur les groupements phényle et imino, avec lesquels il se solidarise intensivement aussi par cyclisation, la conjugaison du carbonyle avec la double liaison éthylénique n'est pas empêchée, si bien qu'un pareil système doit être actif.

Pour la même raison la phénylméthyl-pyrazolone et ses analogues ont un méthylène actif; les valences coordinatives du carbonyle, n'étant pas solidarisées d'un autre côté, peuvent relâcher et activer le champ de valence de l'hydrogène méthylénique; en effet la phényl-méthyl-pyrazolone et ses analogues, se condensent avec les aldéhydes, s'additionnent aux systèmes conjugués hétérogènes asymétriques (7), et comme nous allons le voir ci-dessous, décomposent l'urotropine, provoquent des réactions de double substitution ionique, etc., de la même manière que les autres substances à méthylène actif du même type.

D'autre part, entre les cétones et les éthers α.β non saturés, il doit exister une différence de comportement qui n'a pas encore été signalée jusqu'ici. Considérons le cas du benzylidène-acétylacétate d'éthyle et du benzylidène-malonate d'éthyle :



D'après les considérations ci-dessus, on doit prévoir qu'entre ces deux substances il existe une différence de comportement et par conséquent une différence du point de vue du caractère additif, le caractère le plus prononcé devant exister *a priori* chez le benzylidène-acétylacétate d'éthyle. Or, l'expérience le confirme. En effet les recherches que j'ai entreprises dans ce but ont prouvé que tandis que le benzylidène-acétylacétate d'éthyle réagit avec la diméthyldihydrorésorcine, l'indanedione et la biindone, le benzylidène-malonate d'éthyle, au contraire, ne réagit pas dans ces conditions (8). Ces preuves expérimentales sont aussi corroborées par les faits suivants : la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec l'éther acétylacétique, en présence de la pipéridine, mène selon les conditions de température (à — 5° ou à la température de la chambre + 20° environ), comme l'a prouvé Knoevenagel (9), ou au benzylidène-acétylacétate d'éthyle, ou à son bis-dérivé, dont la formation doit être expliquée comme un phénomène d'addition de l'éther

(8) M. V. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1926, t. 3, p. 212-216.
(9) Knoevenagel, *D. ch. G.*, t. 29, p. 172 et t. 31, p. 2593.

acétylacétique au benzylidène-acétylacétate d'éthyle, formé dans une première phase, conformément au schéma :

$$(a)\quad \begin{matrix} C^2H^5O\text{-}CO \\ CH^3\text{-}CO \end{matrix}\!\!>\!CH^2 + O{=}CH\text{-}C^6H^5 \longrightarrow H^2O + \begin{matrix} C^2H^5O\text{-}CO \\ CH^3\text{-}CO \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH\text{-}C^6H^5$$

$$(b)\quad \begin{matrix} C^2H^5O\text{-}CO \\ CH^3\text{-}C \\ \vert \\ O\cdots\cdots \end{matrix}\!\!>\!C{=}\overset{\displaystyle C^6H^5}{\overset{\vert}{C}H} + H\text{-}CH\!<\!\begin{matrix} COOC^2H^5 \\ COCH^3 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} C^2H^5O\text{-}CO \\ CH^3\text{-}CO \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}\overset{\displaystyle C^6H^5}{\overset{\vert}{C}H}\text{-}CH\!<\!\begin{matrix} COOC^2H^5 \\ COCH^3 \end{matrix}$$

Au contraire la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec l'éther malonique dans les mêmes conditions, mène exclusivement au benzylidène-malonate d'éthyle indépendamment des conditions de température (9).

B. *Modification des propriétés additives d'un système conjugué dans le cas des cétones non saturées et à noyau arylique.*

De même, dans les cas des différentes classes de substances organiques, contenant des doubles liaisons voisines, telles que celles des dérivés de l'éther cinnamique, des arylidène-acétones, des éthers arylidène-acétylacétique, des arylidène-indanediones, des arylidène-pyrazolones (et des indogénides en général), etc., il existe une différence de comportement chimique, par conséquent une différence de capacité d'addition parmi les divers individus de la même classe.

La totalité de ces types de dérivés doivent leur caractère additif au groupement commun suivant :

$$O{=}\overset{\vert}{C}{-}\overset{\vert}{C}{=}\overset{\vert}{C}{-}Ar$$

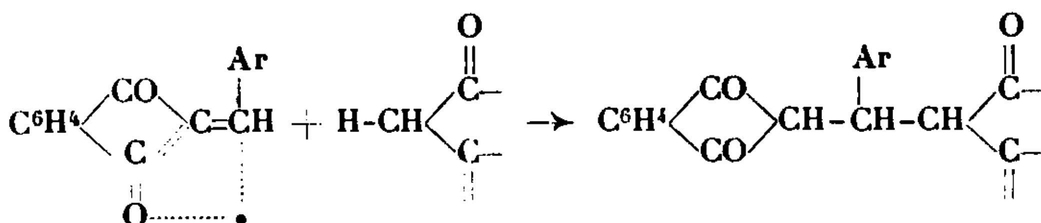
La différence de comportement chimique, que j'ai relevée parmi les divers individus de la même classe, est due à la modification de la structure du champ de valence du système, sous l'action perturbatrice des différents groupements non saturés greffés sur le noyau arylique du système, cas où en raison de l'accroissement de l'effet bathochrome, les propriétés additives baissent (10).

On a fait le contrôle expérimental de ces conclusions au cas des arylidène-indanediones (11); la réaction générale, qui exprime la

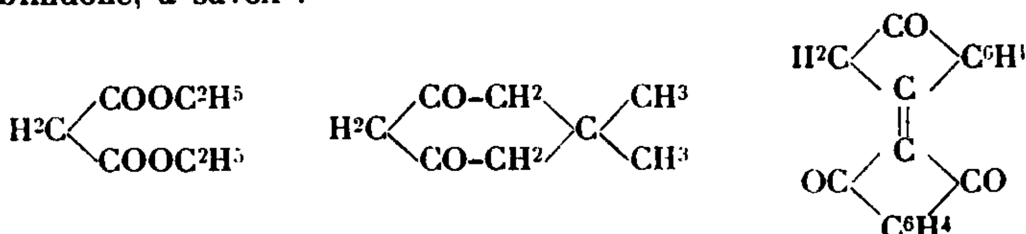
(10) Ce fait expérimental est en contradiction avec les assertions de Staudinger (Structure des molécules par V. Henry, 1925, p. 49.

(11) M. Ionescu et St. Secareanu *Bull. Soc. Sc, Cluj.*, 1926, t. 3, p. 112 et 1927 p. 250. — M. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1927, t. 3, p. 358. — M. V. Ionescu et A. Georgescu, *Bull. Soc. chim. de France*, 1929, t. 45, p. 428.

formation des produits d'addition, peut être représentée d'une manière tout à fait générale, conformément à :



C'est pour cette raison que l'on a étudié systématiquement l'action de l'éther malonique, de la diméthyldihydrorésorcine et la biindone, à savoir :



sur les carbindogénides suivants, énumérés dans l'ordre de l'abaissement de la fréquence propre du système absorbant, c'est-à-dire dans l'ordre où l'effet bathocrome croît.

Cet ordre est le suivant :

1. Benzylidène-(tolylidène-) indanedione........... $C^6H^4<\substack{CO\\CO}>C=CH-C^6H^5$ $(-C^6H^4-CH^3)$
2. Anisylidène-indanedione................. $C^6H^4<\substack{CO\\CO}>C=CH-C^6H^4-OCH^3$ (1.4.)
3. *p*-Oxy-benzylidène-indanedione............... $C^6H^4<\substack{CO\\CO}>C=CH-C^6H^4-OH$ (1.4.)
4. Pipéronylidène-indanedione.................. $C^6H^4<\substack{CO\\CO}>C=CH-C^6H^3<\substack{O\\O}>CH^2$ (3.4.)
5. *p*-Diméthylamino-benzylidène-indanedione... $C^6H^4<\substack{CO\\CO}>C=CO-C^6H^4-N<\substack{CH^3\\CH^3}$ (1.-4.)

Les résultats des expériences faites dans cette direction nous ont amenés aux conclusions suivantes :

a) Dans le cas de l'action de l'éther malonique, il n'y a que la benzylidène-indanedione qui peut donner les dérivés d'addition correspondants; les autres carbindogénides ne fournissent pas, dans les mêmes conditions, de produits d'addition.

b) Dans le cas de l'action de la diméthyldihydrorésorcine, seulement les trois premiers indogénides (à savoir la benzylidène, l'anisylidène-, et la para-oxy-benzyiidène-indanedione) fournissent des dérivés d'addition correspondants; dans les mêmes conditions les autres indogénides (4 et 5), ne donnent pas de produits d'addition.

c) Quant à l'action de la biindone, il n'y a que les premiers quatre indogénides (numérotés ci-dessus 1.2.3 et 4), qui donnent les dérivés correspondants d'addition. La para-dimétbylaminoben-

zylidène-indanedionc (5) ne fournit plus le produit d'addition correspondant dans les mêmes conditions.

Ces résultats conduisent d'une façon évidente aux conclusions suivantes :

a) « Le caractère additif des différents carbindogénides (12) est modifié dans la mesure où croît l'effet perturbateur des différents substituants greffés sur la molécule type de la classe ».

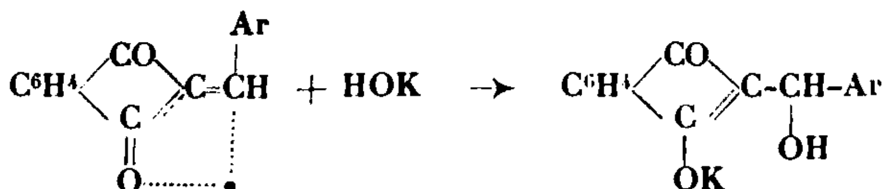
b) Pour le même système conjugué et les mêmes facteurs perturbateurs, la modification des propriétés additives du système conjugué dépend également de la nature et de la structure de l'addendum (dans notre cas de la nature de l'éther malonique, de la diméthyldihydrorésorcine et de la biindone dont l'activité chimique est différente, à savoir, elle est croissante dans l'ordre où elles ont été éuumérées) ».

Que cette modification du caractère additif des différents carbindogénides soit due effectivement au caractère coordinatif non saturé des substituants, greffés sur le noyau phénylique de leur chromogène et qu'elle soit simultanée à l'effet bathochrome, on peut le démontrer expérimentalement en faisant disparaître l'effet de la nonsaturation coordinative du substituant, cas dans lequel, en même temps avec la disparition de l'effet bathochrome, doit reparaître les propriétés additives du chromogène initial non substitué. En effet, tandis que la para-oxy-benzylidène-indanedione (3), intensivement colorée, n'additionne pas avec l'éther malonique, au contraire son dérivé acétylé, très peu coloré, fournit dans les mêmes conditions le produit correspondant de l'addition.

* * *

De cette étude ressort un des caractères spécifiques des substances à méthylène actif, à savoir : leur propriété de fournir des produits d'addition avec les dérivés contenant un groupement CO en position α par rapport à une double liaison éthylénique, c'est-à-dire, contenant un système de deux doubles liaisons avoisinantes et conjuguées (un systéme conjugué hétérogène asymétrique non perturbé).

Ce comportement des substances à méthylène actif est analogue à celui des acides minéraux et même à celui des alcalis. Ainsi, dans le cas des carbindogénides, par exemple, les hydrates alcalins donnent, avec la solution alcoolique de la substance, les produits d'addition correspondants :



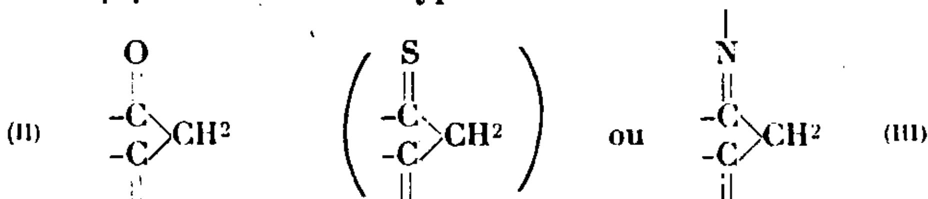
Le contrôle du phénomène est fait par le virage de la couleur et l'intensification de la coloration de la solution, due au nouveau

(12) Et comme pour eux, ausssi pour les autres classes de substances ci-dessus mentionnées.

système absorbant formé. Comme dans la cas des substances à méthylène actif, le phénomène d'addition cesse également quand l'effet perturbateur du substituant, greffé sur le noyau arylique, est assez prononcé (13).

L'analogie du comportement chimique des substances à méthylène actif avec les alcalis et les acides, montre aussi que l'activité de l'atome d'hydrogène méthylénique est tellement prononcée que parfois (14) celui-ci devient ionisable (15).

Les recherches entreprises jusqu'ici et encore celles qui sont en cours m'ont amené à cette conclusion : les phénomènes d'addition des substances à méthylène actif sont dus au caractère ionogène de ces substances ou de leurs dérivés métalliques. Quand ce caractère est assez prononcé, le phénomène d'addition s'effectue directement dans la solution alcoolique absolue (à froid ou à l'ébullition). seulement sous l'action catalytique d'une base comme la pipéridine, la diéthylamine ou même l'ammoniaque. Dans cette catégorie il entre la totalité des substances à méthylène actif, qui ont une structure β.β non saturée du type II ou III :



c'est-à-dire des substances possédant au moins une double liaison, qui permet un phénomène de tautomérie. L'effet de la cyclisation d'un tel type de dérivé, contribue à ce que le caractère additif de l'addendum soit plus prononcé et par conséquent le degré d'ionisation de la substance en soit plus grand. A ces types appartiennent les dérivés suivants : les éthers malonique et acétylacétique. l'acétylacétone, la benzoylacétone, l'indanedione, la phényl et la diméthyldihydrorésorcine, la phényl-méthyl-pyrazolone, l'acide barbiturique, la biindone, etc.

(13) Dans le même ordre croissant de l'effet bathochrome, jusqu'à la pipéronylidène-indanedione, dont la solution alcoolique ne s'intensifie plus quand on ajoute des alcalis; de plus, pour la solution alcoolique de para-diméthylamino-benzylidène-indanedione, l'addition d'alcalis a un effet hypsochrome, l'effet perturbateur de l'amidogène étant, dans ce dernier cas, comme nous l'avons vu, très prononcé. Mais le contrôle de ce phénomène n'est pas possible pour les oxy-indogénides salifiables comme la para-oxy-benzylidène-indanedione-3 et ses isomères ; pour de tels dérivés la salification de l'oxydryle, accompagnée en même temps par la variation de la couleur de la solution, cache la visibilité de l'effet bathochrome, dû au nouveau système absorbant formé. (Voir aussi *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. **47**, p. 211).

(14) Pour de nombreuses substances l'atome d'hydrogène peut être actif mais pas ionisable; tel serait par exemple le cas des aldéhydes, des amines primaires et secondaires, etc. (Voir O. Hinsberg, *J. prakt. Chem.*, 1911, t. **84**, p. 169, et 1912, t. **85**. p. 337.

(15) Pour la diméthyldihydrorésorcine ce caractère est tellement prononcé que la substance peut être titrée comme l'a déjà montré Vorländer.

Cependant, lorsque le caractère ionogène est très peu prononcé ou bien ne se manifeste plus, le phénomène d'addition de la substance à méthylène actif se produit seulement sous l'action de l'alcoolate alcalin. Dans tous ces cas l'intervention de l'atome métallique dans le processus d'addition au système conjugué est absolument nécessaire. De cette catégorie font partie des substances comme l'indène, le fluorène, la désoxybenzoïne, etc., c'est-à-dire des substances qui appartiennent aux dérivés β.β-diéthyléniques ou aux cétones méthylées (des types IV ou V) :



Dans ces types de dérivés, la mobilité de l'atome d'hydrogène méthylénique est plus petite, parce que les groupements atomiques non saturés du voisinage sont plus restreints comme nombre, et plus faibles comme intensité ou comme affinité.

De ce point de vue, l'étude des phénomènes d'addition des substances à hydrogène mobile aux systèmes conjugués hétérogènes asymétriques m'a permis de diviser ces substances en deux catégories à savoir :

a) Une catégorie de substances à méthylène actif, où l'atome d'hydrogène méthylénique est ionisé, en pouvant donner naissance à des phénomènes d'isomérie d'ionisation (à deux formes tautomères en équilibre) ; les substances de cette catégorie appartiennent aux types II et III.

b) Une catégorie de substances à méthyle ou méthylène actif où l'atome d'hydrogène méthylénique (méthylique) ne manifeste plus d'une façon visible un caractère ionogène ; elles appartiennent aux types IV et V.

A cette dernière catégorie appartiennent des substances à réactivité chimique plus réduite; à la première catégorie appartiennent les substances les plus réactives, qui donnent, comme on va le voir dans ce qui suit, des réactions caractéristiques, inconnues jusqu'à présent.

* * *

Chapitre II.

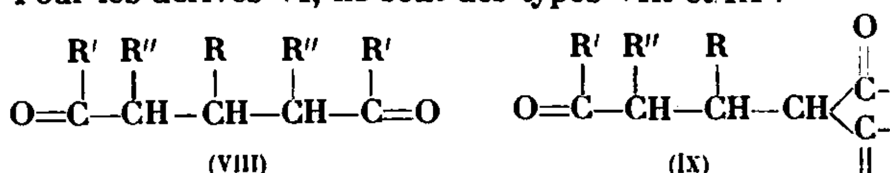
2° *Réactions de double substitution ionique des substances à méthylène actif.*

Le caractère que possède les substances à hydrogène mobile méthylénique (méthylique) de se condenser avec les dérivés carbonylés (notamment avec les aldéhydes) a permis, — dans le cas des cétones méthylées ou méthylénées du type V, ainsi que des substances du type II ou III, — d'obtenir des dérivés de constitution VI et VII :

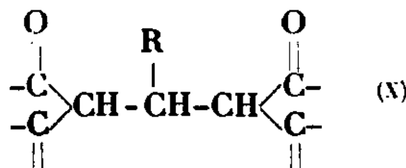


La totalité des dérivés, ayant une telle constitution (VI ou VII), fournissent des produits d'addition avec les mêmes substances à méthylène actif, dont le caractère additif a été fixé ci-dessus; naturellement à de tels systèmes (VI et VII), l'addition est possible seulement au cas où un phénomène perturbateur du système conjugué n'intervient plus. Les composés d'addition formés dans ces cas sont les suivants :

a) Pour les dérivés VI, ils sont des types VIII et IX :



b) Quant aux dérivés VII, ces composés d'addition appartiennent aux types IX et X :



Un riche matériel expérimental a été ainsi obtenu (16). La technique de la formation de ces produits d'addition consiste dans le traitement, même à froid, des composants, mis en réaction avec l'éthylate de sodium ; dans le cas où la substance à méthylène actif, qui s'additionne, appartient à un dérivé du type V (17), l'action condensante de l'éthylate alcalin est absolument indispensable. Dans le cas où la substance, qui s'additionne appartient aux dérivés du type II (18), le traitement de la solution des composantes, mises en réaction, par une base comme la pipéridine, la diéthylamine ou même l'ammoniaque, comme catalyseur, est dans presque tous les cas suffisant ; pour ce dernier cas le milieu dissolvant et condensant de la pyridine en est souvent également suffisant, sans qu'une autre intervention catalytique soit cependant nécessaire (19).

Parmi les substances, appartenant aux types ci-dessus, celles du type IX et X présentent un intérêt particulier. Toutes ces substances ont le champ de valence, qui solidarise la composante méthylénique (du type II), au radical arylidénique (respectivement alcoylidénique), relâché; à ce point de la molécule la valence est

(16) Voir notamment les notes 1, 2, 6, 7, 8, 9, 11.

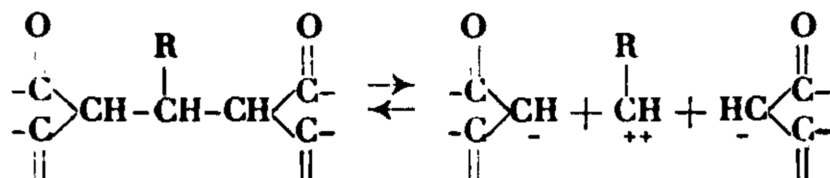
(17) Comme l'acétone, la méthyléthylcétone, la désoxybenzoïne, etc., comme nous allons le voir sous peu.

(18) Comme les éthers malonique et acétylacétique, l'acétylacétone, l'indanedione, la diméthyldihydro-résorcine, la phénylméthyl-pyrazolone, etc.

(19) M. Ionescu, *D. ch G.*, t. 60, p. 1230 et 1233. — M. Ionescu et St. Secareanu, *loc. cit.*, 1927, p. 268.

affaiblie, et c'est pour cela que ces substances ont un caractère réactif prononcé.

L'ensemble des phénomènes de réaction, fournis par les substances appartenant à ces derniers types de dérivés, m'a conduit à la conclusion qu'en solution elles ont un caractère ionogène.



En effet l'étude de ces phénomènes de réaction a montré que :

A. Les composantes méthyléniques actives de ces substances (du type X) peuvent être déplacées l'une par l'autre par substitution.

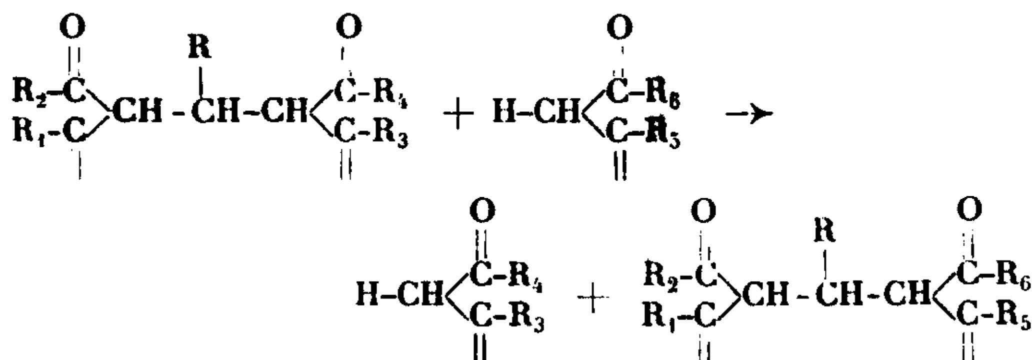
B. Ces substances peuvent être décomposées par la chaleur pour régénérer dans certains cas le dérivé α.β non saturé, d'où il s'est formé par addition.

C. Ces substances peuvent être décomposées en solution par les acides minéraux et même organiques, toutes les fois que d'autres phénomènes de réaction, à vitesse plus grande, ne modifient pas la configuration moléculaire initiale.

D. Ces substances subissent en solution aqueuse une décomposition hydrolytique, etc.

A. *Action des substances à méthylène actif sur les bis-dérivés du type X.*

Une série de recherches que nous avons entreprises depuis quelques années (20), a démontré que les bis-dérivés du type X réagissent, — en solution alcoolique et en présence de pipéridine comme catalyseur, ou même directement en solution pyridique à froid, — avec les substances à méthylène actif du type II pour donner par une réaction de substitution, un nouveau dérivé constitué d'une façon analogue. La réaction générale de ce phénomène de substitution peut être représentée, d'une manière tout à fait générale, conformément à :

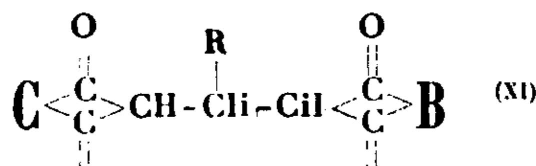


(20) Voir aussi : M. IONESCU, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1927, t. 3, p. 210; 1927, p. 254-256; 1927, p. 384-387. Voir de même *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 1230, ainsi que : M. IONESCU, *Bull. Soc. chim. de France*, 1928, t. 43, p. 449 et 1929, t. 45, p. 428.

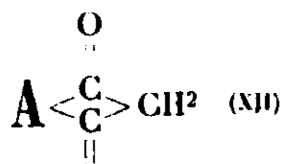
Les recherches entreprises dans cette direction m'ont amené aux conclusions suivantes :

a) Le phénomène de substitution se passe dans un certain sens ; ce sens est indiqué par l'ordre dans lequel les différentes substances à méthylène actif font la substitution possible. Cet ordre indique les rapports mutuels d'activité des différentes substances à méthylène actif et pour celles qui ont été étudiées, cet ordre croissant est le suivant : l'éther malonique, l'éther acétylacétique, l'acétylacétone, l'indanedione, la diméthyldihydrorésorcine, la phénylméthyl-pyrazolone et la biindone. Il en résulte donc que dans un bis-dérivé du type X, une composante méthylénique active ne peut être déplacée par substitution que par la substance à hydrogène mobile qui la suit, dans l'ordre établi ci-dessus. Par conséquent ce phénomène de substitution ne peut être renversé.

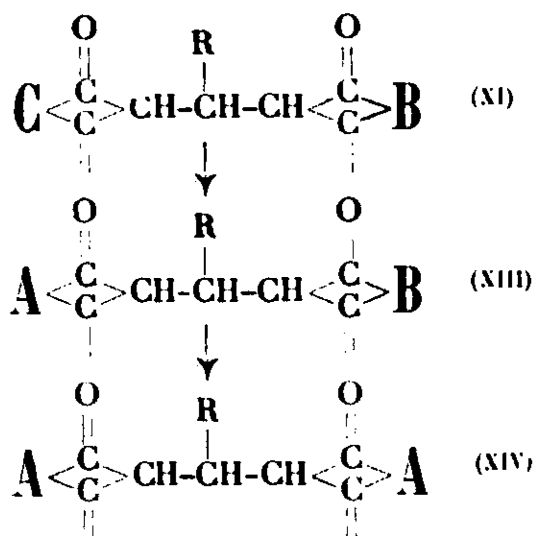
b) Comme une conséquence naturelle de ce que nous avons établi ci-dessus il s'en suit que ce phénomène de substitution est en même temps un phénomène sélectif. En effet, toutes les fois que nous avons affaire à un bis-dérivé asymétrique du type XI :



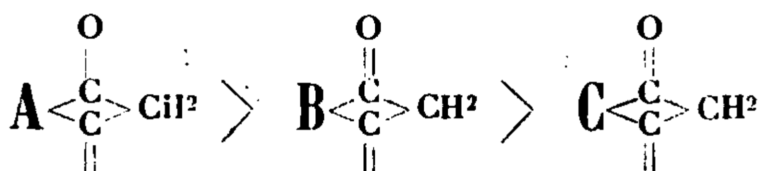
dont les composantes méthyléniques actives sont différentes et peuvent être déplacées par substitution à l'aide d'une substance à hydrogène mobile du type XII :



autant de fois le déplacement se produit dans l'ordre XI, XIII, XIV :



si l'ordre de l'activité croissante est le suivant :

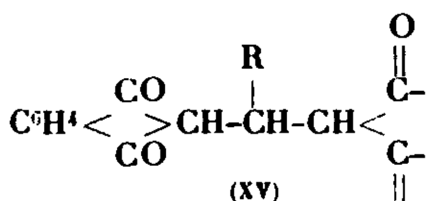


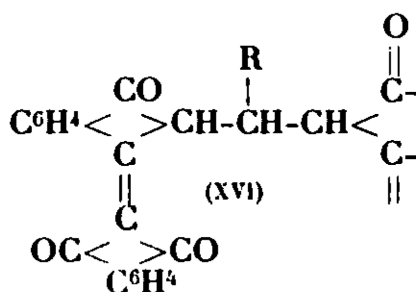
Pour une petite concentration de substance (XII), mise en réaction, il se formera seulement le dérivé XIII ; pour une concentration plus grande, naît un mélange de dérivés XIII et XIV ou rien que le dérivé XIV.

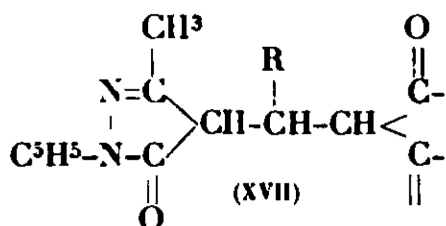
La totalité de ces conclusions a été confirmée par l'expérience.

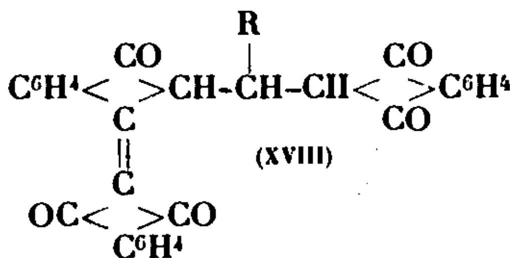
c) Le fait que des substances du type général VII donnent à la fin les mêmes phénomènes de substitution, — lorsqu'elles sont soumises à l'action des dérivés méthyléniques actifs du type II (ou III), est dû à la relation génétique entre les bis-dérivés du type X et les dérivés du type VII, les premiers dérivant de ces derniers par un processus d'addition, qui précède le phénomène de substitution.

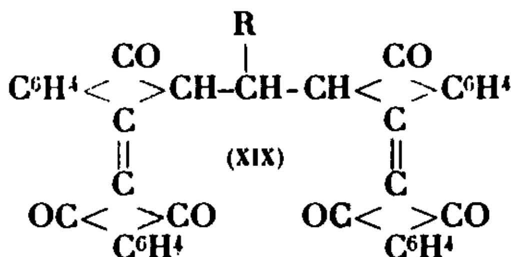
L'étude de ces réactions de substitution de même que l'étude du caractère additif des substances à méthylène actif, a conduit à des résultats importants. Ainsi par cette voie nous avons fait la synthèse de certaines classes de dérivés, inconnues jusqu'à présent, à savoir celles des dérivés de monosubstitution de l'indanedione (XV), de la biindone (XVI), de la phényl-méthyl-pyrazolone (XVII), des arylidène-indanedione-biindones (XVIII), de même que des arylidène-bis-biindone (XIX), en établissant et les propriétés, et la constitution de ces substances :





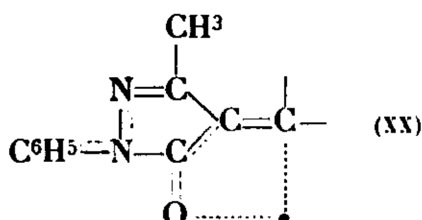




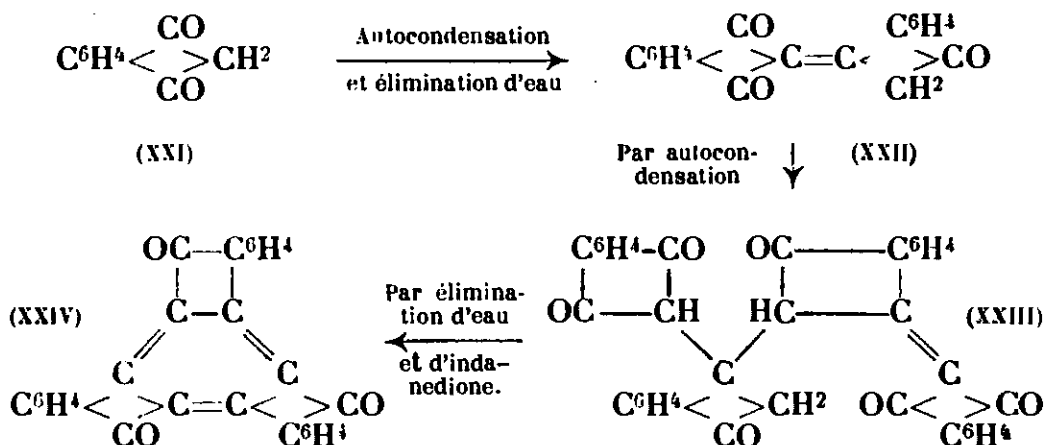


En ce qui concerne la constitution, la relation génétique des dérivés des types XVIII et XIX avec les bis-dérivés du type X ne laisse aucun doute sur la structure attribuée aux dérivés de l'indanedione, de la biindone et de la bis-biindone.

De même, le caractère additif des indogénides pyrazoloniques permet de connaître la structure et la répartition du champ de valence de ces substances et par conséquent de leur noyau ; ainsi pour les cas les plus simples, cette structure peut être représentée conformément au schéma XX :



De même, ces études m'ont permis d'intervenir dans le problème du mécanisme de formation de la trouxenequinone (XXIV) (21) et de trancher cette question, qui a fait longtemps l'objet des recherches et des discussions, parfois très vives, de W. Wislicenus, F. Ephraïm, N. Kostaneki et dans ce dernier temps, de Radulescu et Stobbe (22). Ce mécanisme, en partant de l'indanedione (XXI) est représenté par les étapes intermédiaires XXII, XXIII :



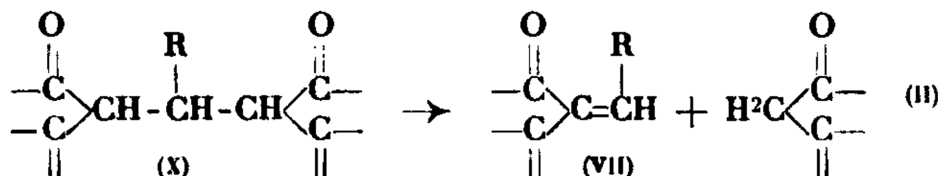
Ce mécanisme a été démontré par l'existence des étapes intermédiaires, dont l'isolement est devenu possible du moment que nous avons établi pour la biindone (XXII) sa double fonction de substance à méthylène actif et de carbindogénide, c'est-à-dire de substance ayant à la fois un système conjugué hétérogène asymétrique et un groupement méthylénique actif.

(21) M. Ionescu, *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 1228 ; *Bull. Soc. chim. de France*, 1928, t. 43, p. 447.

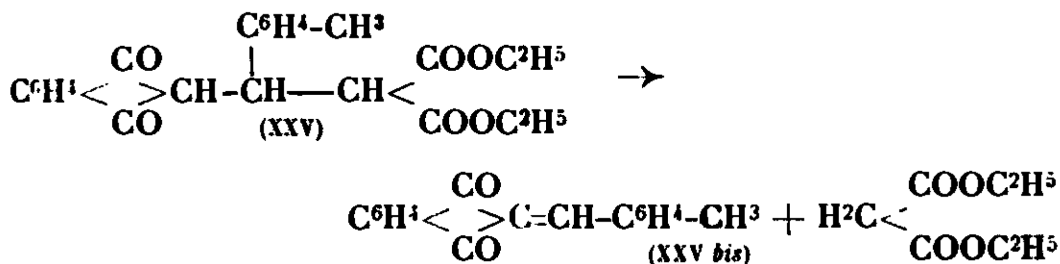
(22) V. Kostanecky, *D. ch. G*, 1897, t. 30, p. 2143 ; W. Wislicenus, *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 2935 ; D. Radulescu, *Bull. Soc. chim. de France*, 1925, t. 37, p. 1187 ; H. Stobbe, *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 465.

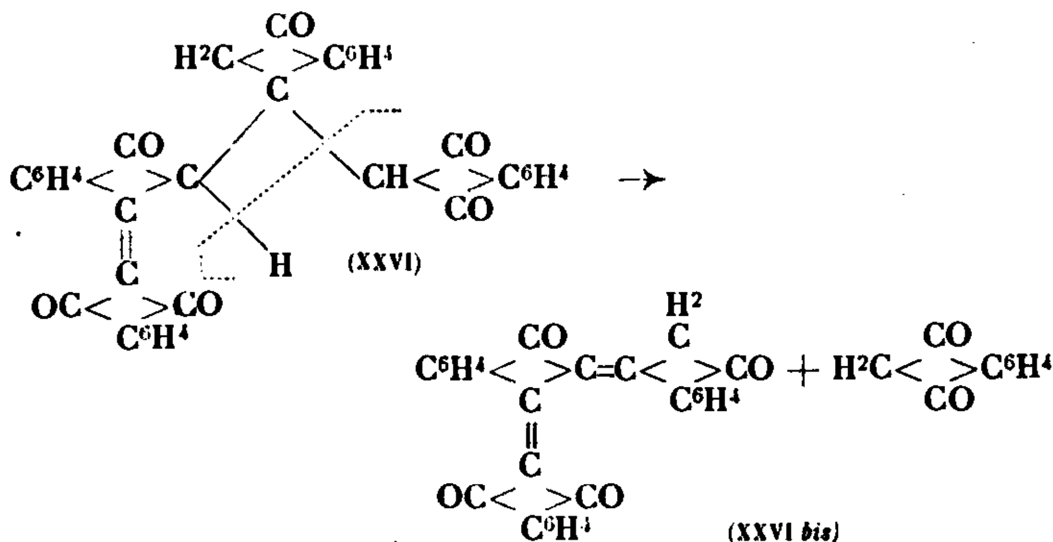
B. *Action de la chaleur sur les bis-dérivés du type X.*

Sous l'action de la chaleur certains bis-dérivés du type X se décomposent, en éliminant un groupement méthylénique actif, conformément à :

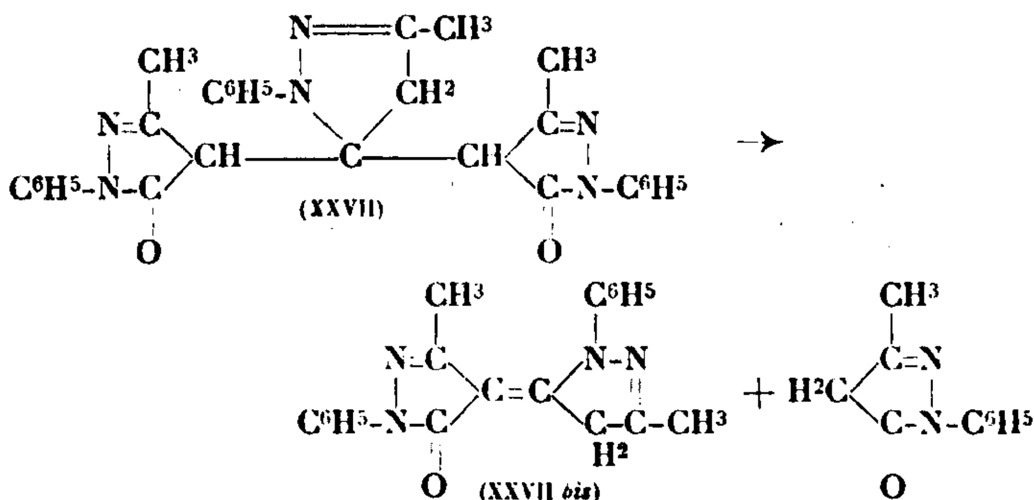


Dans le cas des dérivés asymétriques du type XI ou XIII, la composante qui s'élimine, est celle dont la réactivité chimique est plus petite (qui a une capacité d'addition plus petite et qui est plus facilement déplacée par substitution). De cette manière nous avons obtenu, à partir des dérivés XXV (23), XXVI (24) et XXVII (25), les produits correspondants de décomposition, à savoir les dérivés XXV *bis*, XXVI *bis* et XXVII *bis* :

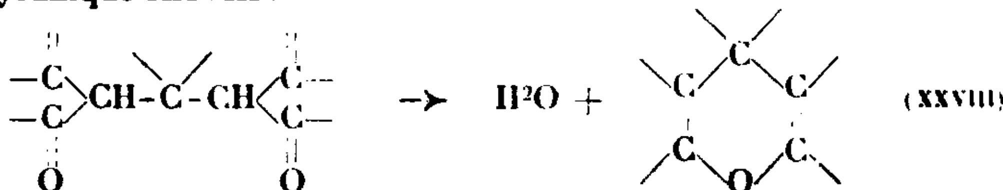




(23) M. Ionescu et St. Secareanu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1926, t. 3, p. 118.
(24) M. Ionescu, *Bull. Soc. chim. de France*, 1928, t. 43, p. 450.
(25) M. Ionescu et V. Georgescu, *Bull Soc. chim. de France*, 1927, t. 41, p. 1516.



De telles réactions de décomposition ne sont pas générales dans la classe des bis-dérivés du type X, à cause de certains de ces bis-dérivés qui peuvent éliminer de l'eau avec une vitesse plus grande que celle de leur décomposition. On obtient dans ce dernier cas des anhydrodérivés dont la structure centrale de la molécule est γ-pyranique XXVIII :

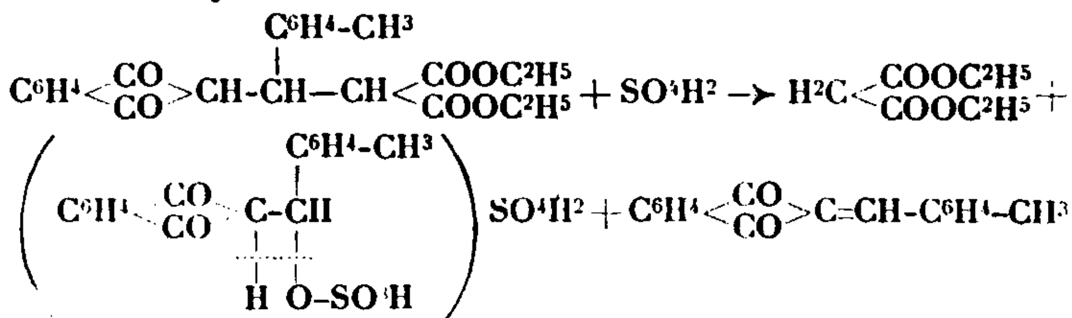


Tel est spécialement le cas des dérivés de la bis-diméthydihydrorésorcine, qui ne se décomposent pas comme ci-dessus, mais qui s'anhydriflent facilement, pour se transformer en anhydrodérivés de structure hydroxanthénique (voir ci-dessous un exemple).

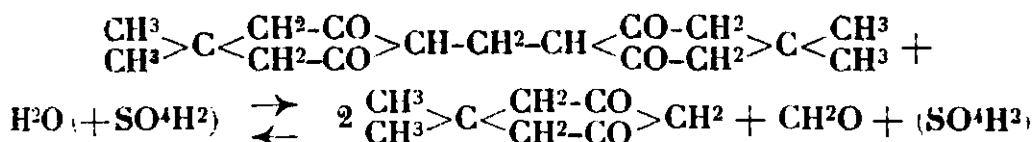
C) *Action des acides sur les bis-dérivés du type X.*

En étudiant l'action des acides minéraux et organiques sur les bis-dérivés du type X, l'expérience a montré, dans tous les cas essayés, que ces substances subissent une décomposition en régénérant, d'après les circonstances, soit le dérivé du type VII, soit l'aldéhyde et les substances correspondantes à méthylène actif.

Ainsi sous l'action de l'acide sulfurique concentré, l'éther paratolylidèneindanedione-malonique (XXV) se décompose, comme dans le cas de l'action de la chaleur, en régénérant l'indogénide et l'éther malonique (23). Le mécanisme de ce phénomène de réaction doit être conçu conformément à :



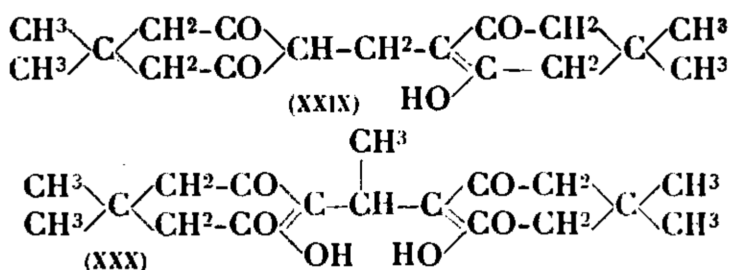
De même, par ébullition à l'eau acidulée par l'acide sulfurique, la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine subit une décomposition qui est proportionnelle à la durée de l'ébullition (26) et à la concentration des ions hydrogène de la solution, conformément à :



Comme il s'agit dans ce cas d'un phénomène d'équilibre, la réaction de précipitation du formol avec la diméthyihydrorésorcine, en solution acide, n'est pas quantitative, même dans le cas où cette réaction a été exécutée à la température d'ébullition de la solution (27). Mais comme dans tonte réaction d'équilibre, si on diminue l'acidité de la solution ou qu'on augmente la concentration du réactif, la précipitation devient quantitative (surtout si la durée de la réaction a été doublée) (27).

A ce phénomène de décomposition des bis-dérivés ci-dessus (sous l'action des acides) on doit attribuer le fait que la méthode de séparation de la méthylène et de l'éthylidène-bis-dimedone (29), due à Vorländer, n'a une valeur analytique quantitative, malgré le désir de l'auteur. En effet Vorländer en poursuivant le problème de la séparation quantitative du formol d'avec l'aldéhyde éthylique, a établi quelques méthodes (28) dont le principe est fondé sur les deux considérations suivantes :

1° Par combinaison avec l'aldéhyde formique, la méthone (29) perd la moitié de son acidité ; dans les mêmes conditions l'aldéhyde éthylique conserve intacte cette acidité. Les produits de la réaction qui se forment dans ce cas, à savoir la méthylène- (XXIX) et l'éthylidène-bis-méthone (XXX), ont donc une acidité différente.



La première (XXIX) est monobasique, la seconde (XXX) bibasique. La première devra donc indiquer par titration seulement la moitié de la quantité de méthone, qui a été nécessaire à sa formation ; la seconde indiquera au contraire, toute cette quantité. Ce comportement permet par conséquent de déterminer la quantité de

(26) M. Ionescu et C. Bodea, *Bull. Soc. chim. de France*, 1930, t. 47, p. 1413, point *e*.

(27) M. Ionescu et C. Bodea, *Bull. Soc. chim. de France*, 1930, t. 47, p. 1412, point *d*.

(28) D. Vorlander, *Zeit. f. Anal. Chem.*, 1929, t. 77, p. 321-327.

(29) La diméthyldihydrorésorcine est encore nommée méthone (Vorlander) ou dimedone (Neuberg).

formol qui se trouve seul ou mélangé, de la manière suivante : on détermine par voie titrimétrique une quantité de méthone; on traite ensuite cette quantité avec la solution neutre des aldéhydes, on attend pour que la réaction soit terminée et ou retitre la solution. La différence trouvée est due à l'aldéhyde formique présent; la quantité de cet aldéhyde est calculée tel que une mol. de méthone disparue titrimétriquement correspond à une mol. d'aldéhyde formique.

2° Les méthylène- et l'éthylidène-bis-méthones, formées par le traitement de la méthone avec les aldéhydes correspondants, peuvent être séparées, grâce à la propriété que possède seulement le dérivé éthylidénique (XXX) de s'anhydrifier et de devenir ainsi insoluble dans les alcalis.

En ce qui concerne les résultats auxquels a abouti Vorländer, se basant sur les propriétés trouvées à ces dérivés de la méthone, nous avons à constater que ces résultats sont assez éloignés de ceux qui permettraient que la méthode soit précise et surtout valable pour le cas où le formol se trouverait en petite quantité par rapport à l'aldéhyde éthylique.

En effet, dans le cas de la méthode titrimétrique, qui utilise le principe fondé sur la première considération, la méthode de Vorländer donne les erreurs suivantes :

a) Dans le cas où le formol n'est pas mélangé avec l'aldéhyde éthylique :

CH^2O pris	CH^2O trouvé	Erreur 0/0
0,036 g.	0,0354 g.	— 1,67
0,036	0,0356	— 1,12
0,036	0,0356	— 1,12
0,036	0,0359	— 0,28

b) Dans le cas où le formol est mélangé avec l'aldéhyde éthylique et que les quantités de formol sont de 1 à 6 fois plus grandes que celles d'aldéhyde éthylique :

CH^3-CHO pris	CH^2O pris	CH^2O trouvé	Erreur 0/0
0,068 g.	0,090 g.	0,091 g.	+ 1,11
0,068	0,090	0,092	+ 2,22
0,034	0,090	0,091	+ 1,11
0,017	0,090	0,092	+ 2,22
		Erreur moyenne.......	+ 1,66

c) Dans le cas où le formol est mélangé avec l'aldéhyde éthylique et que les quantités de formol sont égales ou inférieures à celles de l'aldéhyde éthylique :

CH^3-CHO pris	CH^2O pris	CH^2O trouvé	Erreur 0/0
0,034 g.	0,036 g.	0,040 g.	+ 11,11
0,068	0,036	0,040	+ 11,11
0,136	0,036	0,048	+ 33,33
0,272	0,036	0,067	+ 86,11

Des données ci-dessus il ressort d'une manière évidente que la méthode titrimétrique de Vorländer ne peut servir pour le dosage

du formol mélangé avec l'aldéhyde éthylique, que dans le cas exceptionnel où les quantités d'aldéhyde éthylique sont très petites par rapport à celles du formol; mais dans ce cas la méthode est grossière.

Dans le cas de la méthode gravimétrique, qui utilise le principe fondé sur la seconde considération, cette méthode de Vorländer donne les erreurs suivantes :

a) Dans le cas d'anhydrification de l'éthylidène-bis-méthone avec l'acide acétique à l'ébullition pendant 6-7 heures, en présence de la méthylène-bis-méthone.

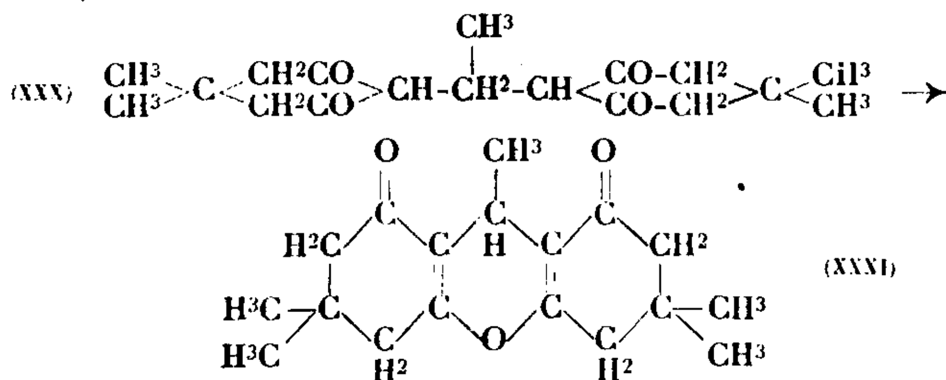
CH^3-CHO pris	CH^2O pris	CH^3-CHO trouvé	CH^2O trouvé	Erreur p. CH^3CHO 0/0	Erreur p. CH^2O 0/0
0,065 g.	0,018 g.	0,052 g.	0,015 g.	— 20,00	— 16,67
0,065	0,036	0,063	0,029	— 3,08	— 19,45

b) Dans le cas d'anhydrification de l'éthylidène-bis-méthone avec l'acide sulfurique à froid, lorsqu'elle se trouve mélangée avec la méthylène-bis-méthone :

CH^3-CHO pris	CH^2O pris	CH^3-CHO trouvé	CH^2O trouvé	Erreur p. CH^3-CHO 0/0	Erreur p. CH^2O 0/0
0,126 g.	0,123 g.	0,115 g.	0,122 g.	— 8,73	— 0,79
0,126	0,123	0,114	0,121	— 9,53	— 1,63
		Erreur moyenne.......		— 9,13	— 1,21

Des données ci-dessus il ressort que la méthode gravimétrique de Vorländer pour la séparation du formol de l'aldéhyde éthylique, à l'aide de la méthone, n'a pas l'exactitude nécessaire pour une méthode analytique; elle est grossière, elle manque de rapidité et de commodité.

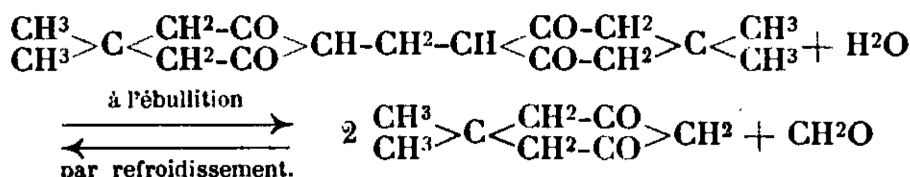
La source des erreurs, que donnent les méthodes gravimétriques ci-dessus, ne peut être attribuée à la solubilité des composés, comme le prétend Vorländer, cette solubilité étant trop petite par rapport aux erreurs de la méthode. L'action décomposante de la solution acétique ou sulfurique sur ces composés, est, d'après notre avis, la cause principale de ces erreurs; dans ces conditions, il se passe, pour l'éthylidène-bis-méthone, deux phénomènes de réaction, à deux vitesses différentes; un phénomène d'anhydrification, avec formation du dérivé hydroxanthénique correspondant (XXXI) :



et un phénomène de décomposition, identique aussi pour la méthylène-bis-méthone. Les données expérimentales obtenues ci-dessus indiquent que la vitesse de réaction de ce dernier phénomène est la plus petite. C'est pour ce motif que j'ai cherché d'autres conditions d'anhydrification de l'éthylidène-bis-méthone en présence de la méthylène-bis-méthone; ainsi j'ai essayé la méthode d'ébullition avec la pyridine, la méthode de fusion et la méthode d'ébullition en solution alcoolique et avec de la pipéridine comme catalyseur. Les résultats obtenus dans tous ces essais (30) n'ont pas permis d'élaborer une méthode analytique; nous attribuons la cause au fait que le principe ci-dessus, posé par Vorländer dans sa méthode n'est pas rigoureusement exact.

D. *Action hydrolysante de l'eau sur les bis-dérivés du type X.*

L'affaiblissement du champ de valence des bis-dérivés du type X, au point d'attache des composantes méthyléniques-actives avec le radical arylidénique (respectivement alcoylidénique), est plus évident dans le cas où nous poursuivons l'action de l'eau sur la même méthylène-bis-méthone (XXIX). Cette action provoque un processus de dissociation hydrolytique conformément à :



Le fait que ce phénomène se passe ainsi est prouvé par les considérations suivantes, confirmées par l'expérience :

a) Du fait que l'aldéhyde formique est volatil, le système en équilibre ci-dessus doit se déplacer à droite, par l'action prolongée de l'ébullition.

b) A cause de sa solubilité dans l'eau, une partie de l'aldéhyde formique, formé par décomposition hydrolytique à l'ébullition, doit se recombiner par refroidissement.

Au point de vue pratique, il s'ensuit pour la méthylène-bis-méthone que :

a) Par ébullition à l'eau les pertes de substance sont inévitables et proportionnelles à la durée de l'ébullition;

b) Pour la même durée d'ébullition les pertes ci-dessus doivent dépendre des conditions de la filtration; si la filtration du produit de la réaction est faite immédiatement après l'ébullition, les pertes devront être supérieures à celles obtenues dans le cas où la filtration est faite après un refroidissement préalable du produit de la réaction.

C'est ce que l'expérience a pleinement confirmé, comme on peut le voir d'après les données inscrites sur les deux tableaux suivants (31):

(30) Qui ont été faite en collaboration avec M. O. Popescu.

(31) Voir aussi M. V. Jonescu et C. Bodea, *Bull. Soc. chim. de France* 1930, t. **47**, p. 1411.

TABLEAU I.

Conditions de l'expérience : On fait bouillir des quantités égales de méthylène-diméthone au réfrigérant à reflux avec 200 cm^3 d'eau deux fois distillée; on refroidit ensuite, ou filtre et on sèche.

N°	Durée de l'ébullition	Substance soumise à l'ébullition	Substance trouvée après l'ébullition	Pertes (décomposition) par ébullition et filtration à froid
1	15 minutes	$0^{gr},5292$	$0^{gr},5291$	0,02 0/0
2	120 —	$0^{gr},5137$	$0^{gr},5061$	1,42 0/0

TABLEAU II.

Conditions de l'expérience : On fait bouillir des quantités égales de méthylène-diméthone au réfrigérant à reflux, chacune avec 200 cm^3 d'eau distillée pendant 120 minutes, on filtre et on sèche.

N°	Les conditions de la filtration	Substance soumise à l'ébullition	Substance trouvée après l'ébullition et filtration	Pertes (décomposition) par ébullition et filtration
1	A froid	$0^{gr},5137$	$0^{gr},5061$	1,42 0/0
2	A l'ébullition	$0^{gr},5322$	$0^{gr},5199$	2,31 0/0

Le processus de décomposition et d'élimination de l'aldéhyde formique peut être mis en évidence dans ce cas, ainsi que de la manière suivante (32) :

Par ébullition prolongée de la méthylène-bis-méthone, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, l'aldéhyde formique se dégage, qui, reçu dans une solution de méthone, précipite sous la forme de la méthylène-bis-méthone.

***

CHAPITRE III.

Action des substances à hydrogène mobile méthylénique sur l'hexaméthylène tétramine.

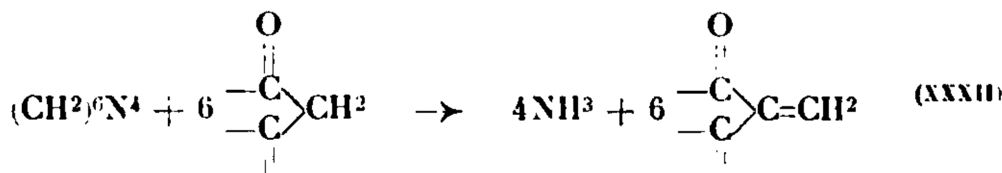
Les recherches ci-dessus ont montré le caractère ionogène des substances à méthylène actif des types II et III (β-céto-éthylénique, β-céto-imidique, β-dicétonique, etc.) et par conséquent leur caractère d'acides faibles.

D'autre part, nos connaissances actuelles nous montrent que les solutions aqueuses, acides ou même neutres, d'urotropine sont peu stables; celles-ci se décomposent en ammoniaque et en aldéhyde formique lorsqu'elles sont en présence d'ions d'hydrogène.

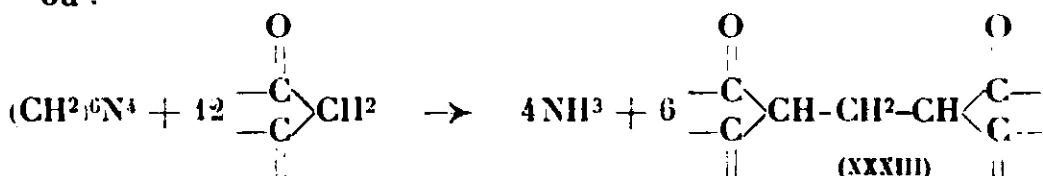
Et comme les substances à méthylène actif des types II et III ont un caractère ionogène, il s'ensuit que la décomposition de l'urotropine doit avoir lieu, aussi en milieu anhydre, si celle-ci se trouve en présence d'une substance du type ci-dessus. Or, ces prévisions de la théorie ont été pleinement confirmées par l'expérience.

(32) Essai fait en collaboration avec M. C. BODEA.

En effet, comme nous l'avons montré (33), en solution aqueuse ou dans un milieu dissolvant anhydre, les substances à hydrogène mobile méthylénique du type II et III décomposent l'urotropine. Cette décomposition conduit à la formatiou d'ammoniaque et de dérivés du méthone des types XXXII ou XXXIII, conformément à :

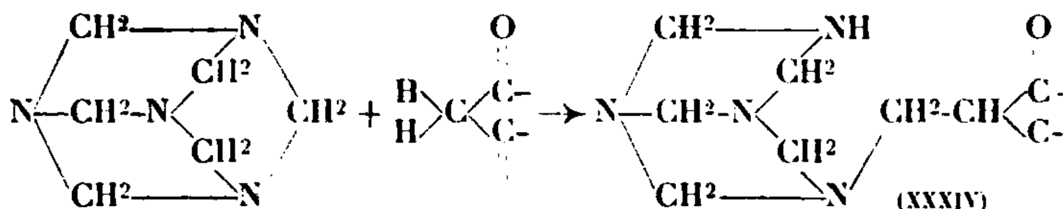


ou :

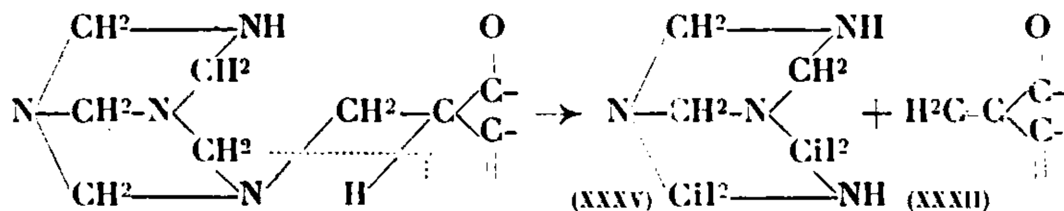


Les conditions expérimentales, où se passent les réactions ci-dessus (en milieu anhydre comme l'alcool absolu, le benzène, le xylène, etc.), excluent l'hypothèse d'une décomposition préalable de l'urotropine en ammoniaque et en aldéhyde formique.

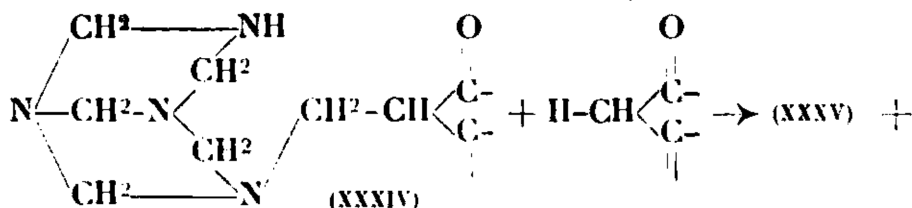
Le mécanisme probable des réactions ci-dessus ne peut correspondre qu'à une décomposition progressive de la molécule d'urotropine ; les premières étapes de décomposition dans ces réactions peuvent être représentées comme suit :



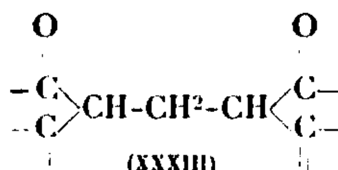
et dans une deuxième phase, le produit d'addition (XXXIV) se décompose de lui-même, conformément à :



ou ce produit (XXXIV) est décomposé par une autre molécule de substance à méthylène actif, conformément à :

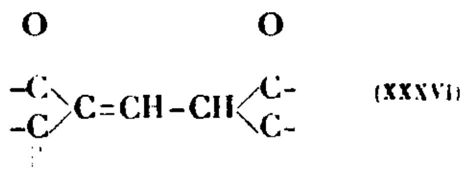


(33) M. Ionescu et V. Georgescu, *Bull. Soc. chim. de France*, 1927, t. 41, p. 692 et 881.



Quel que soit le mécanisme de cette décomposition, il représente la première étape de la désintégration de la molécule d'urotropine. Cette désintégration va plus loin, suivant un mécanisme de réaction analogue, en donnant de l'ammoniaque et le dérivé méthylénique correspondant, comme produit final de la réaction.

L'étude de l'action des substances à méthylène actif sur l'urotropine a montré également que dans le cas où se forment les méthylène-bis-dérivés du type XXXIII, il se forme constamment aussi les méthényle-bis-dérivés correspondants du type XXXVI :



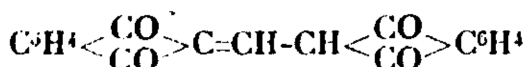
Ces dérivés qui dans certains cas, paraissent comme principaux produits de réaction, se forment dans une réaction dont le mécanisme doit correspondre à un procès d'oxydation ou de déshydrogénation des méthylène-bis-dérivés sous l'action de l'urotropine.

Comme l'expérience l'a prouvé, cette faculté de décomposer l'urotropine, appartient seulement aux substances à méthylène actif des types II (et III); celles du type des cétones méthylées ou méthyléniques (V), comme la désoxybenzoïne, ainsi que celles β-diéthyléniques (du type IV), ne sont pas capables, dans les mêmes conditions, de décomposer l'urotropine.

L'étude de ces réactions nous a permis :

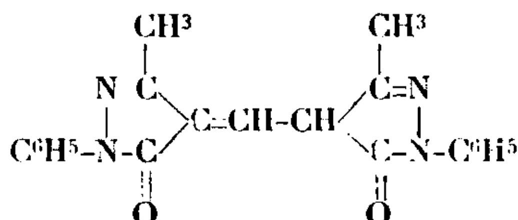
a) De différencier les substances à méthylène actif des types II et III de celles des types IV et V. En effet les substances appartenant à la première catégorie (II et III), comme l'éther acétylacétique, l'acétylacétone, la diméthyl et la phényl-dihydrorésorcine, l'indanedione, la phényl-méthyl pyrazolone, la biindone, réagissent dans certains cas extrêmement facilement avec l'urotropine, en donnant des produits de réaction, faciles à caractériser. Par contre les substances appartenant à la deuxième catégorie (IV et V), comme la désoxybenzoïne, l'indène, le fluorène, etc., ne réagissent pas avec l'urotropine, au moins dans les mêmes conditions.

Ainsi on a obtenu par cette voie, dans le cas des substances de la première catégorie, la méthényl-bis-indanedione de Errera (34), la méthényl-bis-phénylméthyl-pirazolone de Knorr et de Claisen (35), etc. :



(34) ERRERA, C. BLATT, 1903, t. 1, p. 586.

(35) KNORR, *Liebig's Ann.*, t. **238**, p. 156 et 184. — CLAISEN, *Liebig's Ann.*, 1897, t. **297**, p. 37-38.



b) De trouver une nouvelle réaction d'identification de l'urotropine, une méthode rapide de différenciation analytique de l'urotropine d'avec l'aldéhyde formique ainsi qu'une méthode rapide, précise et spécifique pour le dosage de l'urotropine et de l'aldéhyde formique.

La totalité de ces réactions, ainsi que leur application, ont été depuis peu publiées dans ce bulletin (36).

***

Avec cette dernière étude, nous terminons dans le présent travail l'exposition des résultats généraux et des conclusions, qui se déduisent de nos recherches sur les substances à méthylène actif.

En résumé, le résultat de ces recherches peut s'exprimer comme suit : d'après leur comportement chimique les substances à hydrogène mobile méthylénique se groupent en deux catégories.

Une première catégorie de substances (des types II et III) donnent facilement des produits d'addition avec les dérivés contenant des systèmes conjugués hétérogènes asymétriques non perturbés, seulement sous l'action catalytique d'une base comme la pipéridine, etc. Les substances appartenant à cette catégorie ont la propriété de se substituer l'une l'autre dans des dérivés avec lesquels elles sont dans une étroite liaison génétique (dans des dérivés du type X); cette substitution ionique a lieu dans l'ordre croissant de leur activité chimique. De même les substances appartenant à cette catégorie (à l'exception de l'éther malonique), décomposent l'urotropine, en fournissant des produits de réaction faciles à caractériser.

Les substances appartenant à la deuxième catégorie (des types IV et V), donnent des produits d'addition aux systèmes conjugués ci dessus, mais seulement à l'aide de l'action condensante de l'éthylate de sodium. Les dérivés appartenant à cette catégorie ne sont pas facilement capables de donner les réactions de substitution ionique ci-dessus; de même ils ne sont pas capables de décomposer, dans les mêmes conditions, l'urotropine.

Les substances à méthylène actif, appartenant à la première catégorie ont en solution un caractère ionogène, d'où résulte leur activité chimique particulièrement prononcée et semblable à celle des acides faibles; les substances de la deuxième catégorie n'ont pas un tel comportement chimique. Mais cette différence ne doit pas être considérée comme absolue, car parmi les différents individus d'une même catégorie il existe des différences d'intensité dans l'activité chimique, en fonction de la structure du champ de valence de chaque individu.

(Chaire de Chimie générale de l'Académie des Hautes études Agronomiques, Cluj, Roumanie.)

(36) M. Ionescu, *Bull. Soc. chim. de France*, 1928 t. **43**, p. 677; 1929, t. **45**, p. 466; 1930, t. **47**, p. 1408.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 22 JANVIER 1932.

Présidence de M. DELÉPINE, puis de M. MATIGNON.

M. M. DELÉPINE, en cédant la présidence à M. C. MATIGNON, rappelle brièvement les principaux évènements qui ont eu lieu au cours des trois dernières années et adresse ses remerciements aux membres de la Société et plus particulièrement à M. E. FOURNEAU, Secrétaire Général et aux membres du Bureau.

M. C. MATIGNON remercie vivement les membres de la Société de l'avoir appelé à présider leurs séances et les assure de tout son dévouement. Il insiste auprès des jeunes collègues pour qu'ils viennent nombreux communiquer les résultats de leurs recherches et en discuter amicalement avec leurs aînés.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. M. BARBIER, A. HOREAU, P. MONNIER, Y. DERRIEN, J. SOULIER, J. CHEYMOL, A. LAVASTE, L. BAYLE, R. FAVIER, J. RIBÉREAU-GAYON et la BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE de Lyon, présentés à la dernière séance.

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. Henri BIZOUARD, ingénieur-chimiste, à Mesnil-Aubry (Seine-et-Oise), présenté par MM. A. HOFFMANN et A. TARDIEU.

M. Emile CIONGA, licencié ès sciences, 28, rue Bobillot, Paris (13e), présenté par MM. DELÉPINE et GORIS.

M. Ch. BOYER, pharmacien, licencié ès sciences, ingénieur de Toulouse, 82, rue de la Pompe, Paris, présenté par MM. MOOG et FABRE.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Trottato di chimica Generale e inorganica, G. ODDO, 2e édition, 1 vol, in-8o, 885 p., Edizioni Saudron, Palerme.

Méthodes de dosage de petites quantités de mercure; application à l'analyse toxicologique, thèse de doctorat, Faculté de Pharmacie de Bordeaux, M. M. L. M. JEAN.

Conférences d'actualités scientifiques et industrielles faites en 1931 au Conservatoire national des Arts et Métiers, par MM. R. AUDUBERT, P. AUGER, F. BEDEAU, M. DE BROGLIE, E. DARMOIS, PH. LE CORBEILLER, A. PÉRARD, F. PERRIN, J. J. TRILLAT ; éditées par Hermann, Paris, 1931.

M. le Président donne connaissance d'une lettre de M. le Président de la Societatea Politecnîca din Romania qui remercie la Société de s'être fait représenter aux fêtes du 50e anniversaire de sa fondation par M. le professeur BOIVIN.

Solubilité du chlorure de calcium dans l'eau en présence de chlorures alcalins.

M. R. DUBRISAY expose ce qui suit :

Pour expliquer la fixation de la potasse par le sol, divers agronomes (Schlœsing, Dehérain, André) avaient admis la réaction symbolisée par l'équation :



$$CO^3Ca + 2ClK \rightleftarrows CO^3K^2 + Cl^2Ca$$

A première vue, cette réaction semble paradoxale : les tentatives faites pour la justifier ont conduit à des résultats contradictoires (voir en particulier Drechsel, *J. prakt. Chem.*, 1877, t. **16**, p. 179 ; Rowe, *Proc. Nex. Zeland Inst.*, 1920, t. **52**, p. 92 ; Askew, *Ibid.*, 1923, t. **54**, p. 791). M. Dubrisay a donc cru intéressant d'en reprendre l'étude. Les recherches qu'il a poursuivies à cet effet en collaboration avec M. François ont conduit aux résultats suivants :

1° En l'absence de tout excès d'acide carbonique, l'alcalinité des solutions de carbonate de calcium dans l'eau est accrue par l'addition de chlorure de potassium, et la quantité de calcium passée en solution est augmentée dans les mêmes conditions.

2° En présence d'acide carbonique en excès, la solubilité du carbonate de calcium ou plus exactement la quantité de calcium passé en solution est également accrue par l'addition de chlorure de potassium.

Ces résultats concordent bien avec l'hypothèse schématisée par l'équation chimique décrite plus haut ; il n'est pas possible toutefois d'en dire plus, car les faits observés peuvent également s'expliquer par des variations purement physiques de la solubilité dans l'eau du calcaire sous l'influence du chlorure alcalin.

Influence des matières adsorbantes sur les réactions chimiques.

Dans des communications antérieures, M. R. Dubrisay avait mis en évidence les modifications apportées dans certains systèmes chimiques par l'introduction de matières poreuses ou pulvérulentes (voir en particulier, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 385 ; 1927, t. **185**, p. 1035 ; 1930, t. **190**, p. 929). Il signale aujourd'hui un nouvel exemple de semblables phénomènes. On sait que pour l'analyse des engrais phosphatés on évalue conventionnellement le taux d'acide phosphorique assimilable par la détermination de la quantité d'acide phosphorique soluble dans une liqueur de citrate d'ammonium. Si l'on vient à ajouter à l'engrais à analyser des substances adsorbantes (kieselguhr, charbon en poudre, etc.) on constate une modification parfois très notable du taux d'acide phosphorique soluble au citrate.

Sur la désulfhydratation potassique de quelques mercaptans arylaliphatiques.

M. L. Palfray et M[lle] Sontag, eu plein accord avec M. Sabetay, ont étendu aux mercaptans l'étude précédemment faite de l'action de HOK sur plusieurs alcools aliphatiques.

L'acidité de H *thiolique* (RSH) est beaucoup plus grande que celle de H alcoolique correspondant (ROH). La mobilité d'un hydrogène en α, comme dans $C^6H^5.CH^2.CH^2SH$, devra également être plus grande : *a fortiori* l'action de HOK devra-t-elle conduire au styrolène. En fait le parallélisme est complet entre les deux séries d'expériences. Les deux mercaptans $C^6H^5.CHSH.CH^3$ et surtout $C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2SH$ ne fournissent que peu ou très peu de dérivé éthénique. Au contraire le mercaptan β-phényléthylique $C^6H^5.CH^2.CH^2SH$ fournit le styrolène comme l'alcool correspondant.

A vrai dire, le R[t] est plus faible : 53 0/0 au lieu de 90. Cela s'explique par ce fait qu'il se forme dès l'abord un mercaptide potassique, ce qui affaiblit d'autant l'acidité du thiol et par suite, la mobilité des atomes d'hydrogène en α' qui en subissent l'influence.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 15. — Potentiels oxydo-réducteurs des systèmes acide aryl-arsinique/arsénoxyde; par P. M. BARANGER.

(11.8.1931.)

Ce travail étudie la facilité de réduction des acides aryl-arsiniques en arsénoxydes.

A cet effet, il montre que ces acides donnent avec leurs arsénoxydes des systèmes oxydo-réducteurs définis. Les potentiels correspondants sont mesurés électrométriquement par la méthode des mélanges.

Le classement, ainsi obtenu, dans l'échelle d'oxydo-réduction de sept acides arsenicaux et la comparaison avec les activités trypanocides, ne permettent pas de décider eu égard à la valeur de l'hypothèse de la réduction « in vivo » de ces acides en arsénoxyde.

Cette étude a été entreprise, afin de comparer les possibilités de réduction « *in vivo* » des acides aryl-arsiniques en arsénoxydes.

C'est en effet sur l'hypothèse de la réduction « *in vivo* » des acides aryl-arsiniques en arsénoxyde que sont basées un grand nombre de théories relatives au mode d'action des arsenicaux dans les infections parasitaires.

A vrai dire cette hypothèse possède une base séduisante dans le fait que les arsénoxydes ont « *in vitro* » une toxicité considérablement plus élevée que les acides arsiniques (1/100000 contre 1/20 pour l'atoxyl).

La découverte dans l'organisme des substances sulfhydrylées, permet d'autre part d'envisager leur rôle réducteur, vis-à-vis des acides arsenicaux et même leur combinaison ultérieure avec les arséno-

xydes (1). Cependant les arsénoxydes ou leurs combinaisons sulfhydrylées n'ont jamais été isolés d'un milieu biologique.

On conçoit donc l'intérêt qu'il y aurait à pouvoir répondre d'une façon précise aux questions préliminaires suivantes :

Les acides aryl-arsiniques peuvent-ils être réduits « *in vivo* » en arsénoxydes ?

Peut-on classer les acides arsiniques d'après leur facilité de réduction ?

Y a-t-il un rapport entre ce classement et le classement des indices thérapeutiques correspondants ?

L'expérience a montré que les acides aryl-arsiniques donnaient avec leur produit de réduction (arsénoxyde) *des équilibres réversibles correspondant à l'établissement d'un potentiel oxydo-réducteur mesurable électrométriquement* et permettant de classer les différents acides arsenicaux dans l'échelle d'oxydo-réduction, c'est-à-dire de posséder des éléments précis pour répondre aux questions ci-dessus.

Nous avons déterminé les potentiels d'oxydo-réduction relatifs aux acides suivants :

Acide acétylamino-3-oxy-4-phénylarsiuique (Stovarsol).

Acide oxy-2-acétylamino-4-phénylarsinique (270 Fourneau ou Orsanine).

Acide acétylamino-2-oxy-4-phénylarsinique (260 Fourneau).

Acide phénolarsinique.

Acide crésolarsinique.

Acide oxy-2-acétylamino-4-méthyl-5-phénylarsinique (Méthyle 270).

Acide oxy-2-acétylamino-4-éthyl-5-phénylarsinique (Ethyle 270).

Beaucoup d'autres systèmes oxydo-réducteurs chimiquement définis sont connus et étudiés du point de vue expérimental et théorique (2). Mais aucun système analogue aux systèmes arsenicaux ci-dessus n'avait encore été étudié.

Partie expérimentale.

La méthode employée est celle des mélanges (3).

Elle consiste essentiellement à réaliser un mélange en proportions connues d'acide arylarsinique et d'arsénoxyde, dans un

(1) George Alek Crocker Gough et Harold King (*J. chem. Soc.*, 1930, t. 667.

(2) On trouve des revues de ces travaux notamment par : W. M. Clark et ses collaborateurs, Hygienic laboratory bulletin N° 151. of United States public healt service 1928.

L. Michaelis. Oxydations-Reductions Potentiale. — Julius Springer Berlin 1929.

R. Wurmser, Oxydations et réductions, *Presses universitaires*, Paris 1930.

P. M. Baranger, Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques et thérapeutiques des acides aryl-arsiniques. *Thèse de doctorat ès sciences*, Paris 1931.

(3) La méthode par titrage, ordinairement employée, n'a pu être utilisée, par suite de la lenteur des réductions et oxydations dans les liqueurs étendues, contenant les formes réduites ou oxydées de l'arsenical.

volume connu de solution tampon et à mesurer électrométriquement le poteutiel qui prend naissance dans cette solution.

Pour appliquer cette méthode il faut, au préalable, préparer à l'état pur la forme réduite : arsénoxyde (4).

Après plusieurs tâtonnements, la technique et l'appareil suivants ont été adoptés.

Appareil. — Il comporte trois parties :

a) Le vase électrométrique couplé avec la cellule au calomel à ClK saturé. (Voir schéma ci-dessous).

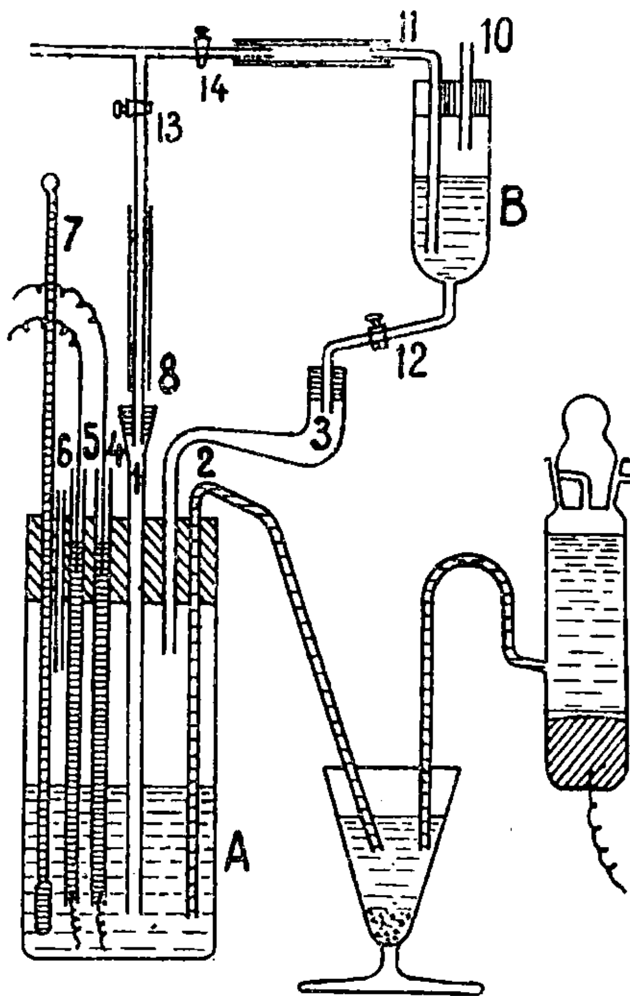


Fig. 1.

b) L'ensemble du montage destiné à mesurer, par la méthode d'opposition, la différence de potentiel eutre l'électrode à calomel et l'électrode d'oxydo-réduction (Potentiomètre à contact, appareil de zéro, pile étalon de Weston, accumulateur de 2 v.).

c) L'appareil destiné à purger l'azote des traces d'oxygène (Absorbeur à pyrogallate alcalin, colonne de cuivre de 60 cm., portée à 350-400°).

(4) Les arsénoxydes employés devant être solubilisés, nous avons choisi des acides arsenicaux contenant une fonction phénolique ce qui permet une dissolution facile dans un milieu faiblement alcalin ($p_H = 8{,}9$).

Technique d'une mesure. — Le vase et tout ce qu'il renferme (sauf le pont d'agar-agar) est nettoyé au mélange sulfochromique tiède, avant chaque opération.

Les électrodes sont constituées par un tube de cristal rempli de mercure et traversé par un fil de platine brillant de 1/10 de mm. de diamètre, long de 60 mm.

On introduit dans le vase A, 250 cm³ de solution tampon au borate $p_H=8,9$, plus la quantité de soude $n/10$ nécessaire à la salification d'une fonction OH et d'une fonction acide arsénical. Dans 3 on ajoute la quantité convenable d'arsénoxyde et d'acide arsenical, pesés sur une carte à jouer (5), on ajuste B sur 3 et fait passer l'azote dans A en ouvrant 13 et fermant 14. Le tube 6 d'échappement est fermé par un capuchon et le robinet 12 est ouvert, le courant d'azote s'échappe donc à travers B dans lequel on introduit alors 10 cm³ de solution tampon ($p_H=8,9$).

Au bout d'une demi-heure de passage d'azote (600 à 700 cm³ par minute), les deux solutions sont pratiquement purgées d'oxygène. Il ne reste plus qu'à faire passer la solution B dans A en entraînant au passage la substance solide déposée en 3. Pour cela il suffit d'ouvrir 14, de fermer 13 et d'ouvrir 6, le liquide passe de B en A. On peut accélérer le passage en fermant 10 ; si le tube 3 est bien fait, toute la substance déposée à l'intérieur est entraînée dans A.

Par ces différentes opérations la solution mixte est réalisée à l'abri de l'air, ce qui est important, car l'arsénoxyde s'oxyde très lentement à l'air mais assez rapidement en solution alcaline.

Des oxydations partielles modifient le potentiel de quelques millivolts, l'effet de l'oxygène étant d'autant plus sensible que le potentiel des systèmes est plus négatif.

Dès que la solution mixte des deux formes est réalisée ce qui peut exiger un léger chauffage pour dissoudre l'arsénoxyde, les deux électrodes prennent le même potentiel à quelques millivolts près. Pendant la dissolution le potentiel s'abaisse progressivement parce que la forme réduite entre en jeu peu à peu.

Lorsque la dissolution est totale et la température fixée, le potentiel doit être établi. *Si la mesure est régulière le potentiel reste constant dans le temps, il est identique pour les deux électrodes.*

Le fait de l'équilibre se manifeste par un léger effet « tampon » et surtout par l'identité des potentiels des deux électrodes. Lorsque ces deux potentiels diffèrent de plus de deux ou trois millivolts on a en général affaire à une mesure irrégulière, c'est le cas des potentiels décroissants, obtenus avec des produits impurs.

Pour chaque système étudié, nous avons vérifié que les mesures étaient régulières : *Potentiel correspondant à un équilibre stable, reproductible, constant pour un même* p_H, *une température et une proportion de forme réduite données.*

Ce potentiel est de la forme : $E = A + B \text{Log} \frac{(\text{Tot red.})}{(\text{Tot ox.})}$ (6), A et

(5) Les arsénoxydes sont conservés dans une atmosphère d'hydrogène.

(6) L'étude physico-chimique et mathématique de cet équilibre oxydo-réducteur est faite d'autre part. P. M. BARANGER, *loc. cit.*

B sont des fonctions du p_H, de la température, des constantes de dissociation des formes en présence (Tot red.) et (Tot ox.) désignent les concentrations de la totalité des formes réduites ou oxydées.

Pour chaque système, les valeurs de E sont déterminées en fonction des différentes valeurs du rapport (Tot red.)/(Tot ox.).; une courbe peut ainsi être tracée qui représente le potentiel oxydo-réducteur du système pour le p_H et la température choisis.

Potentiel oxydo-réducteur du stovarsol

(acide acétylamiuo-3-oxy-4-phénylarsinique).

L'acide employé est celui du commerce (Poulenc), il est parfaitement cristallisé et très pur (à l'état monosodique ou non).

L'arsénoxyde est préparé par réduction de l'acide, en milieu chlorhydrique au moyen de SO^2 et en présence d'une trace d'iodure de potassium.

Dosage As 0/0. — Trouvé : 30,95. — Calculé : 31,1 (7).

Voici rassemblés dans un tableau, les renseignements numériques relatifs aux différentes mesures. La courbe ci-jointe (Potentiel en fonction de la proportion de forme réduite est un oxemplaire des courbes représentatives de tout système oxydo-réducteur (arsenical ou non).

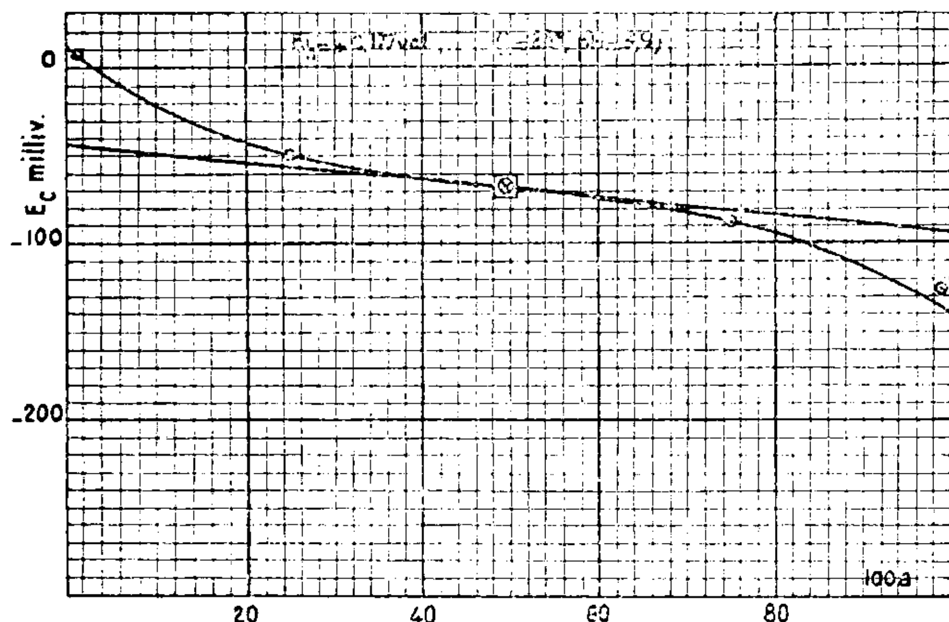


Fig. 2.

(7) La préparation des arsénoxydes par réduction en milieu chlorhydrique s'est montrée assez difficile dans la plupart des cas. On observe en effet une coupure, quelquefois très facile (270 Fourneau, méthyle 270 et éthyle 270), du groupe arsenical sous l'influence d'acide concentré. Ceci conduit à rechercher des moyens de purification de l'arsénoxyde par dissolutions successives en liqueur alcaline (soigneusement privée d'oxygène, afin d'éviter l'oxydation en acide) et précipitations par l'acide acétique ou le gaz carbonique.

La préparation des arsénoxydes a permis de mettre en évidence la formation de complexes acide arsinique, acide chlorhydrique. Ces

On adopte comme valeur du potentiel oxydo-réducteur la valeur du potentiel pour : $\frac{\text{(Tot red.)}}{\text{(Tot ox.)}} = 1$ (Point d'inflexion de la courbe).

Ce potentiel e_h (8) est rapporté à celui de l'électrode à hydrogène normal, pris conventionnellement comme potentiel origine.

Renseignements numériques relatifs au stovarsol :

$e_h = + 0,177$ volt ($t = 23°$, $p_H = 8,9$)

a	Oxyde	Ac. monosodique	Soude n/10	e_c (1)
1 0/0..........	0,0002	0,0760	2 cm³	+ 4
25 0/0..........	0,0120	0,0577	2 cm³	— 53,5
50 0/0..........	0,0241	0,0367	2 cm³	— 70 et — 69
75 0/0..........	0,036	0,0187	2 cm³	— 88
99 0/0..........	0,0477	0,0004	2 cm³	— 128

[(1) Ces valeurs de e_c : sont les moyennes des potentiels des deux électrodes de platine.]

Potentiel oxydo-réducteur du 270 Fourneau (ou Orsanine) (acide oxy-2-acétylamino-4-phénylarsinique).

L'arsénoxyde (très difficile à préparer) dosait As 0/0 : Trouvé : 30,43 ; calculé : 31,1.

L'acide employé est celui du commerce (Poulenc) à l'état monosodique.

Renseignements numériques relatifs au 270 Fourneau

$e_h = 0,87$ volt ($t = 23°$, $p_H = 8,9$)

a	Oxyde	Ac. monosodique	Soude n/10	e_c
1 0/0.........	0,0004	0,0765	2 cm³	— 68,5
25 0/0.........	0,0120	0,0580	2 cm³	— 147,5
50 0/0.........	0,0241	0,0387	2 cm³	— 165 et — 164,5
75 0/0.........	0,0362	0,0185	2 cm³	— 189
99 0/0....... ..	0,0477	0,0004	2 cm³	— 219,5

Potentiel oxydo-réducteur de l'acide acétylamino-2-oxy-4-phénylarsinique (260 Fourneau).

Le produit utilisé est un produit appartenant au laboratoire de M. E. Fourneau. L'arsénoxyde préparé à partir de cet acide dosait As 0/0; trouvé : 31,1 ; calculé : 31,1.

complexes ont été signalés et isolés par Kappelmeier (*Rec. trav. chem.*, 1930, t. 40, p. 57), pour les acides diarylarsiniques. Nous avons isolé de pareils complexes pour le stovarsol et le 270 Fourneau, ils contiennent respectivement 1 ClH et 1/2 ClH. Ils sont dissociés par l'eau et sont sans doute des corps intermédiaires, dans le processus de réduction, ainsi que le suppose Kappelmeier.

(8) On l'obtient en tenant compte des potentiels de l'électrode à calomel donnés par L. Michaelis, Wasserstoffionen Konzentration (à 18° par exemple : 0,2503 volt). e_c désigne ce potentiel rapporté à l'électrode au calomel.

Renseignements numériques
relatifs à l'acide acétylamino-2-oxy-4 phényl arsinique

$e_h = 0,189$ volt ($t = 23°$, $p_H = 8,9$)

a	Acide	Oxyde	Soude $n/10$	e_c
1 0/0............	0,0576	0,0004	4 cm³	+ 70
25 0/0............	0,0436	0,0121	3,5 cm³	— 36
50 0/0............	0,0291	0,0241	3,5 cm³	— 58 et — 62
75 0/0............	0,01455	0,03615	2,5 cm³	— 72
99 0/0............	0,0005	0,0475	2 cm³	— 97

Potentiel oxydo-réducteur de l'acide phénol arsinique.

L'acide a été préparé par action de l'acide arsénique sur le phénol, il est purifié par plusieurs précipitations de son sel monosodique.

L'arsénoxyde préparé à partir de ce produit dose As 0/0 : trouvé : 39,82 ; calculé : 40,7.

Renseignements numériques relatifs à l'acide phénol arsinique

$e_h = + 0,192$ volt ($t = 23°$, $p_H = 8,9$)

a	Ac. monosodique	Oxyde	Soude $n/10$	e_c
1 0/0............	0,0475	0,0002	2 cm³	+ 7
25 0/0............	0,036	0,0093	2 cm³	— 37
50 0/0............	0,0240	0,0184	2 cm³	— 53 et — 56
75 0/0............	0,0120	0,0276	2 cm³	— 66
99 0/0............	0,0004	0,0364	2 cm³	— 93

Potentiel oxydo-réducteur de l'acide crésol arsinique.

L'échantillon utilisé provenait du laboratoire de M. Fourneau, et avait été préparé par action de l'acide arsénique sur l'ortho crésol.

L'arsénoxyde dosait As 0/0 ; trouvé : 37,2 ; calculé 37,9.

Renseignements numériques relatifs à l'acide crésol arsinique

$e_h = 0,189$ volt ($t = 25°$, $p_H = 8,9$)

a	Acide	Oxyde	Soude $n/10$	e_c
1 0/0............	0,0460	0,0002	4 cm³	+ 2
25 0/0............	0,0448	0,0099	3,5 cm³	— 37
50 0/0............	0,0232	0,0192	3 cm³	— 58 et — 56
75 0/0............	0,0116	0,0297	2,5 cm³	— 74
99 0/0............	0,0004	0,0392	2 cm³	— 120

Potentiel oxydo-réducteur de l'acide oxy-2-acétylamino-4-méthyl-5-phénylarsinique (Méthyle 270).

L'acide a été préparé d'autre part (9).

L'arsénoxyde, très difficile à préparer eu égard à la fragilité de

(9) P. M. BARANGER, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. **49**, p. 1213.

l'acide, dosait, après plusieurs purifications, As 0/0 : trouvé : 24; calculé : 29,3. Il donnait lieu à des mesures régulières.

Renseignements numériques relatifs aux mesures sur le méthyle 270

$e_h = -0{,}125$ volt ($t = 19°$, $p_H = 8{,}9$)

a	Ac. monosodique	Arsénoxyde	Soude $n/10$	e_c
1 0/0...........	0,0622	0,0005	2 cm³	— 200
50 0/0...........	0,0280	0,0330 (1)	3 cm³	—374 et 377,5
99 0/0...........	0,0006	0,050 (1)	2 cm³	— 410,5

(1) L'arsénoxyde utilisé n'étant pas pur, il en résulte que le potentiel e mesuré sur le mélange : $a = 50$ 0/0, des quantités théoriquement pures, serait trop élevé, aussi la mesure réelle a-t-elle portée sur un excès d'arsénoxyde, soit sur 0,0330 au lieu de 0,0255, ce qui correspond à la correction due aux impuretés.

Potentiel oxydo-réducteur de l'acide oxy-2-acétylamino-4-éthyl-5-phénylarsinique (Ethyle 270).

L'acide a été préparé d'autre part (9).

L'arsénoxyde très difficile à préparer dosait, pour l'échantillon de pureté maximum obtenue, As 0/0 : trouvé : 25; calculé : 27,8. Il donnait cependant lieu à des mesures régulières.

Renseignements numériques relatifs aux mesures sur l'éthyle 270

$e_h = -0{,}202$ volt ($t = 19°$, $p_H = 8{,}9$)

a	Acide	Arsénoxyde	Soude $n/10$	e_c
1 0/0........	0,0600	0,0005	4 cm³	— 320
50 0/0.........	0,0303	0,0310 (1)	3,5 cm³	— 452
99 0/0.........	0,0006	0,0620 (1)	2 cm³	— 520

(1) L'impureté de l'arsénoxyde est compensée par l'emploi d'un excès (0,0310 au lieu de 0,0269) dans la confection des mélanges soumis aux mesures.

Conclusions. — Bien que les difficultés expérimentales n'aient pas toujours permis d'opérer sur des arsénoxydes rigoureusement purs, donnant lieu aux potentiels strictement théoriques, nous pensons que le classement des systèmes arsenicaux étudiés, dans l'échelle d'oxydo-réduction, est cependant établi d'une façon assez rigoureuse, grâce aux potentiels expérimentalement mesurés dans ce travail (10).

Voici un tableau qui rassemble ces résultats potentiométriques et les caractéristiques chimiothérapeutiques correspondantes (11).

(10) L'étude des causes d'erreurs et de la précision des mesures a été faite d'autre part. P. M. Baranger, *loc. cit.*

(11) Les indices thérapeutiques ont été déterminés au laboratoire de chimie thérapeutique par Mlle G. Benoit, sur des souris blanches infectées, avec Tr. Brucei. (Depuis la dernière publication, des déterminations d'indices thérapeutiques ayant été poursuivies sur des lots plus importants de souris, quelques modifications ont dû êtres apportées aux chiffres précédemment trouvés. Le présent tableau tient compte de ces nouveaux résultats.)

Fig. 3.

D. M. T. désigne la dose maximum tolérée.

D. C. désigne la dose curative sur une souris trypanosomée (poids : 20 g.).

T/C désigne l'indice chimio-thérapeutique, rapport des deux doses précédentes.

Ainsi les différents systèmes arsenicaux étudiés possèdent des potentiels oxydo-réducteurs mesurés électrométriquement et répartis dans l'échelle d'oxydo-réduction.

Dans l'hypothèse où l'activité trypanocide dépendrait de la transformation *in vivo* des acides arsiniques en arsénoxyde et en admettant l'existence de milieux organiques, à niveau oxydo-réducteur constant (12), la quantité d'arsénoxyde libérée dans l'organisme serait conditionné par la place du système arsenical dans l'échelle d'oxydo-réduction.

Cependant il n'apparaît pas que la seule détermination des potentiels oxydo-réducteurs des acides arsenicaux, permettent de régler la question de la réduction « *in vivo* « de ces produits et par

(12) Les travaux modernes sur ces systèmes biologiques, notamment sur les substances sulfhydrylées, autorisent une pareille supposition. Voir à ce sujet les ouvrages déjà cités.

suite l'importance présumée de l'arsénoxyde comme stade intermédiaire dans le processus curatif.

L'examen du tableau ci-contre, montre en effet, que les acides arsiniques facilement réductibles en arsénoxydes, tels que : l'acide crésol arsinique, le 260 Fourneau, le stovarsol sont peu trypanocides, au contraire un acide difficilement réductible comme le méthyle-270 est encore sensiblement trypanocide.

D'autres facteurs interviennent donc, qui peuvent rendre insuffisante cette réduction préalable en arsenoxyde, soit : la vitesse d'élimination, la filtration sélective à travers les membranes, la stabilité des combinaisons sulfhydrylées, les localisations de parasites etc...

Ce serait alors d'un juste balancement entre ces différents facteurs que résulteraient les réussites singulières de produits tels que le 270 Fourneau (Orsanine).

C'est précisément du grand nombre de facteurs en jeu que résulte la complexité du problème chimio-thérapeutique. Une variation apparemment simple de la formule provoque, en effet, des variations souvent contradictoires des facteurs responsables.

De là les résultats surprenants et imprévisibles, rencontrés à chaque pas en chimie thérapeutique, de là également l'intérêt qu'il y a à étudier séparément les facteurs supposés intéressants dans l'action thérapeutique visée.

L'étude énergétique, de la réduction des acides arsiniques, grâce aux potentiels oxydo-réducteurs, est un exemple d'application de cette méthode, l'exposé ci-dessus devant seulement être considéré comme une introduction à une série de travaux possibles dans le domaine de la chimie thérapeutique arsenicale.

(Laboratoire de chimie thérapeutique
de l'Institut Pasteur de Paris; M. E. Fourneau, Directeur.)

N° 16. — Essais en vue de préparer les éthers-sels du glycérol et des acides aminés ainsi que les éthers mixtes d'acides aminés et d'acides gras; par L. HASKELBERG.

(3.9.1931.)

Pour arriver par une voie détournée aux glycérides aminés l'auteur s'est adressé aux dérivés azotés des glycérides pyruviques dont le carbonyle se combine aisément à la phénylhydrazine et à l'hydroxylamine. Certains de ces dérivés ont été obtenus par action du nitrite de sodium sur l'éther α-bromopropionique de l'acétone glycérol.

IIe Partie.

Partie théorique.

Après avoir ainsi réalisé quelques-uns des glycérides d'acides aminés et quelques glycérides portant, avec un reste d'amino-acide, des restes d'acides gras, se posait le problème de déterminer

sans ambiguité la structure de ces composés (1). Malheureusement, la méthode que nous avons signalée comme la meilleure : le dédoublement en antipodes optiques, ne peut pas s'appliquer aux glycérides d'acides aminés puisque ces acides contiennent un carbone asymétrique et que les monoglycérides sont, par suite, tous deux dédoublables.

Une seule voie restait donc ouverte : préparer, par une suite de réactions entièrement différente, un de ces glycérides dans des conditions qui mettent sa constitution hors de doute et le comparer au dérivé correspondant que nous avions précédemment obtenu.

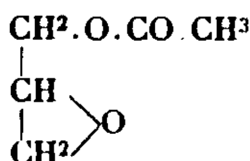
Le choix d'une telle suite de réactions était assez malaisé, la plupart des méthodes susceptibles de conduire aux glycérides aminés ayant déjà été expérimentées sans aucun succès, nous avons été amenés à essayer de réaliser le schéma suivant :

1° Préparer un glycéride pyruvique ;

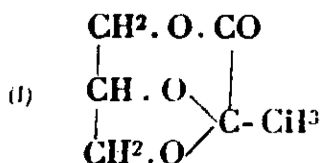
2° Transformer le carbonyle du groupe pyruvique en dérivé azoté (oxime ou phénylhydrazone) ;

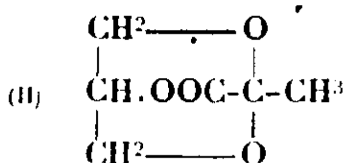
3° Réduire le composé obtenu qui nous conduirait à un *d.l*-alanylglycérol.

A vrai dire, l'identilication que nous avions en vue s'est révélée particulièrement laborieuse par cette méthode dont les difficultés sont beaucoup plus sérieuses que nous ne l'avions supposé. Les premiers travaux sur cette question sont dus à Schlagdenhauffen (2) ; en faisant agir le glycérol sur l'acide tartrique il isola un corps F. 78° dont il n'établit pas la constitution. Plus tard Böttinger (3), en chauffant l'acide pyruvique et le glycérol en présence de bisulfate de potassium, réussit, avec beaucoup de difficultés, à isoler un corps F. 83° qu'il démontra être identique à celui de Schlagdenhauffen, il lui donna le nom de pyruvine et lui attribua la formule :



La puissance réactionnelle du corps obtenu était attribuée à la fonction oxyde d'éthylène, d'autre part, le fait que le corps donnait les réactions typiques du carbonyle cétonique, firent admettre pendant longtemps cette formule sans discussion. Mais une étude que nous avons faite de certaines réactions chimiques, en particulier l'action de l'anhydride acétique et du chlorure de benzoyie, nous ont fait abandonner cette conception pour admettre la formule d'un acétal-éther I ou II.

(I) 

(II) 

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 59.
(2) SCHLAGDENHAUFFEN. *D. ch. G.*, 1872, t. 5, p. 220.
(3) C. BÖTTINGER, *Ann. Chem.*, 1891, t. 263, p. 247.

Lors de l'action de l'acide pyruvique sur le glycérol, il se produit un échauffement qui s'explique plus facilement par la formation d'un acétal que d'un éther-sel. Pour produire l'éthérification, il faut échauffer à 105-110° pendant trois à quatre heures en distillant au fur et à mesure l'eau formée.

On remarque que, pour une molécule de glycérol et une molécule d'acide pyruvique, on recueille deux molécules d'eau. En distillant dans le vide, on obtient un corps F. 83°,5 identique à celui qu'ont obtenu les auteurs précédemment nommés, un liquide, et enfin un résidu insoluble dans l'eau et l'éther, dont les propriétés sont celles d'un dimère.

Avant de passer à l'étude des dérivés azotés de ces corps, nous croyons intéressant de signaler quelques faits qui méritent une attention particulière.

En premier lieu, nous remarquons qu'on arrive aux mêmes substances par action du glycérol, soit sur l'acide tartrique, soit par l'acide glycérique (4) (Erhardt). L'identité de ces deux produits s'explique aisément puisque l'acide tartrique et l'acide glycérique conduisent, par chauffage prolongé, à l'acide pyruvique.

Les corps formés dans ces réactions ne peuvent contenir d'oxhydryle libre, puisque ni l'anhydride acétique, ni le chlorure de benzoyle ne les attaquent.

D'autre part, nous croyons pouvoir affirmer que les deux substances obtenues ne présentent pas de différences profondes de structure. Notre conviction est basée sur les deux faits suivants : le corps liquide, comme le solide, conduit, par hydrolyse, au glycérol et à l'acide pyruvique.

D'autre part, si l'on abandonne le dérivé liquide en présence d'eau il entre lentement en solution et, par la suite, il se sépare des cristaux fondant à 83°,5 et identiques à ceux du corps solide. D'ailleurs, d'une manière générale, leurs propriétés chimiques sont identiques, mais on constate toujours une différence très nette des vitesses de réaction (5).

C'est ainsi que l'hydroxylamine réagit immédiatement sur le dérivé liquide, plus lentement sur le dérivé solide, la réaction n'étant complète, dans ce dernier cas, qu'après un abandon de 24 heures ou un chauffage de 15 minutes au bain-marie.

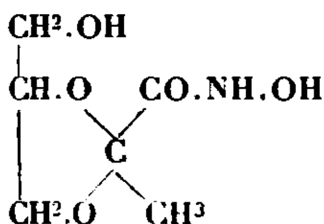
Le dérivé liquide fournit une oxime F. 119°, qui donne une coloration avec le chlorure ferrique. Le produit solide conduit à une oxime F. 122°,5. Par séparation de l'acétone dans le dérivé acétonique de l'oximino-propionylglycérine (voir ci-dessous) on arrive à une oxime F. 118°,5. Ces substances sont certainement différentes car les points de fusion des mélanges sont beaucoup plus bas; cette différence est d'ailleurs confirmée par l'examen des propriétés chimiques.

La multiplicité des dérivés ainsi obtenus tient au mode d'action de l'hydroxylamine, susceptible de se combiner, soit au carbo-

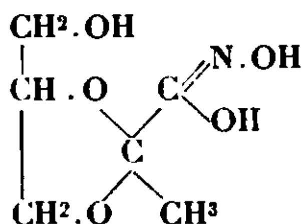
(4) Erhardt, *M*, 1885, t. **6**, p. 511.

(5) Nous signalons que Brigl a obtenu un troisième isomère F. 62° dont il n'a pas établi la constitution.

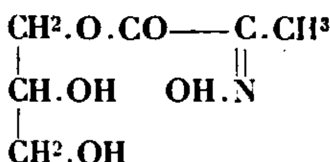
nyie, eu conduisant à une oxime, soit au carboxyle libéré par l'ouverture de la fonction éther en fournissant un acide hydroximique. Si l'on se rappelle que la théorie de A. Hantzsch et A. Werner (6) prévoit pour une même oxime deux formes, syn et auti, et que le glycérol peut être éthérifié dans la position α ou β, on arrive à cette conclusion qu'il peut exister 4 oximes, 2 acides hydroxamiqnes et 2 acides hydroximiques qui, dans le cas d'une éthérification en α par exemple, seraient représentés par les formules suivantes :

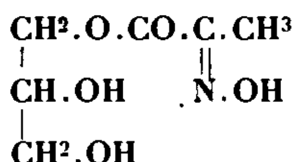


(I) Acide hydroxamique.



(II) Acide hydroximique.





(III) Oximes (syn ou anti).

Une première et intéressante différence entre ces corps réside dans la façon dont ils réagissent en présence de quelques réactifs spéciaux (de Bülow, Hantzsch, etc.), qui donnent avec certains d'entre eux des réactions colorées, mais nous avons jugé ce moyen trop incertain et avons surtout envisagé pour établir la structure de ces corps, les propriétés chimiques et la nature des produits de réaction. Si l'on admet les formules ci-dessus pour les acides hydroxamiques et hydroximiques et les oximes, on se rend compte que les dérivés benzoylés doivent être nettement différents ; dans le cas des acides hydroxamiques ou hydroximiques, il se fixera un groupe benzoyle sur l'oxhydryle glycérinique et un sur le groupement fonctionnel ; dans les mêmes conditions, une oxime fournirait un dérivé tribenzoylé, différence qui permet d'établir aisément si le dérivé étudié appartient à l'une ou à l'autre série.

C'est ainsi que le corps F. 118°,5, obtenu à partir du bromo-propionyl-acétone glycérol. conduit, après coupure de l'acétone, à un dérivé tribenzoylé ; l'acide oximino-propionique éthérifiant un des oxhydryles du glycérol et l'acide benzoïque les deux autres, ainsi que le groupement fonctionnel oxime.

Le produit F. 119° résultant de l'action de l'hydroxylamine sur la pyruvine liquide nous a donné également un dérivé tribenzoylé ; deux structures peuvent lui être attribuées : ou il s'agit d'un glycéride β ou nous sommes en présence d'un stéréoisomère syn ou anti du corps F. 118°,5.

Les différences qui existent entre les dérivés benzoylés nous font d'ailleurs préférer la première hypothèse.

(6) A. Hantzsch et A. Werner, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 11. — Lehrbuch der Stereochemie, Iéna, 1904.

Quant à la pyruviue solide, elle fournit un dérivé qui, d'après Brigl, ne pourrait fixer que deux groupes benzoylés, ce qui correspondrait à une constitution hydroxamique ou hydroximique.

L'examen des substances auxquelles conduit l'action de l'hydroxylamine permet donc de saisir certaines particularités de la stéréochimie de l'azote et nous croyons qu'il serait intéressant d'étudier, suivant la même méthode les produits isolés par Percy Brigl, Max Schütze et Karl Hartang (7).

La phénylhydrazine réagit sur les deux pyruvines isomères, en donnant des composés cristallisés mais, ici encore, et il semble que ce soit une règle générale, la réaction évolue d'une manière tout à fait différente: très violente dans le cas du liquide, elle n'est complète avec le solide, qu'après un abandon d'une journée ou un chauffage d'un quart d'heure.

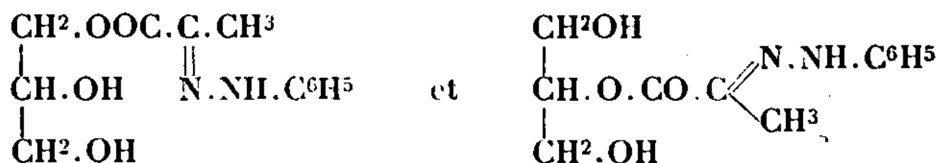
Le liquide fournit une phénylhydrazone F. 114° et le solide une phénylhydrazone F. 156°.

Nous disons phénylhydrazones et non phénylhydrazides car la phénylhydrazine réagit sur le carbonyle et non, après saponification, sur le carboxyle libéré.

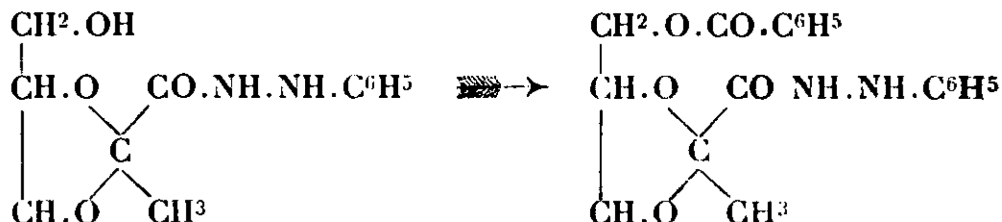
Voici les faits qui nous permettent d'étayer cette affirmation :

En premier lieu, le corps obtenu par saponification en milieu chlorhydrique, est la phénylhydrazone de l'acide pyruvique (P. décomp. 192°).

D'autre part, le traitement au chlorure de benzoyle fournit des dérivés dibenzoylés, ce qui indique la présence de deux oxhydryles et conduit à attribuer à ces corps les formules de phénylhydrazones :



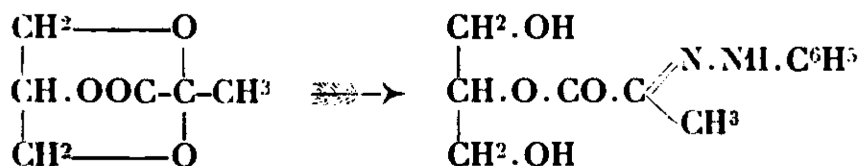
Si nous nous étions trouvés en présence d'une phénylhydrazide nous aurions obtenu par saponification, la phénylhydrazide de l'acide pyruvique et la benzoylation aurait abouti à un dérivé monobenzoylé.



L'examen cristallographique (8) indique, pour le dérivé F. 156°, un maximum de symétrie ce qui nous amène à penser qu'il s'agit très probablement de l'isomère β.

(7) Percy Brigl, Max Schütze et Karl Hartang, *Ann. Chem.*, 1929, t. 471, p. 247.

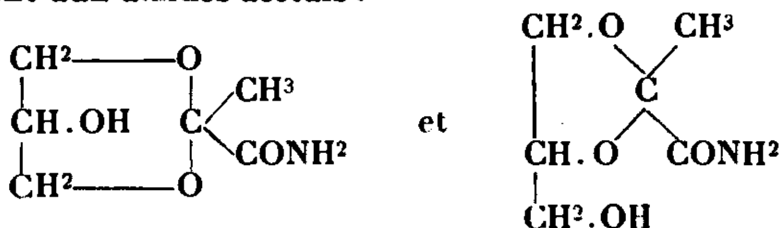
(8) Je tiens à remercier très vivement M. l'abbé Gaudefroy, professeur à l'Institut Catholique, qui a bien voulu se charger de ces mesures particulièrement délicates.



Les réactions colorées sont différentes pour les deux substances ; le réactif de Bülow réagit seulement sur le corps F. 156° en donnant une coloration rouge foncée très intense ; avec l'acétate de cuivre ce même produit fournit un précipité jaune, la solution se colorant en vert ; avec le corps F. 114°, il y a seulement une coloration vert clair.

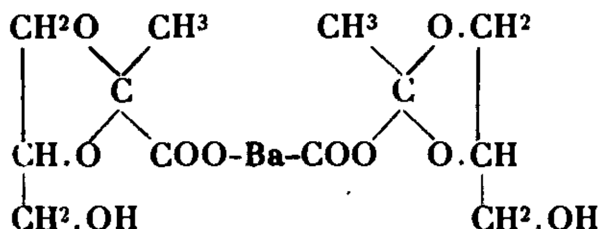
Les deux pyruvines, liquide et solide, conduisent donc à des dérivés différents : alors que le liquide fournit une oxime et une phénylhydrazone après des réactions très vives, le solide donne, d'après Brigl, un acide hydroxamique, mais forme une phénylhydrazone.

Comme on pouvait le prévoir, il se produit, en milieu alcalin, une saponification de la fonction éther-sel, c'est ainsi que l'ammoniaque réagit d'une manière identique sur les deux pyruvines en conduisant aux amides-acétals :

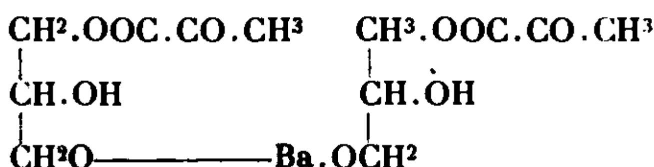


L'action du chlorure de benzoyle, en milieu pyridinique, donne des benzoates différents, ce qui montre une fois de plus qu'il s'agit de deux isomères α et β.

L'eau de baryte provoque également la saponification et on isole sans difficulté les sels de baryum en α ou β.



Il nous paraît impossible d'admettre pour ces corps les formules que leur attribue Böttinger et de voir en eux des alcoolates de la forme :



La condensation de la glycérine et de l'acide pyruvique nous a donc fourni deux substances dont la différence est mise en évidence par les caractères des dérivés que nous avons préparés; que les

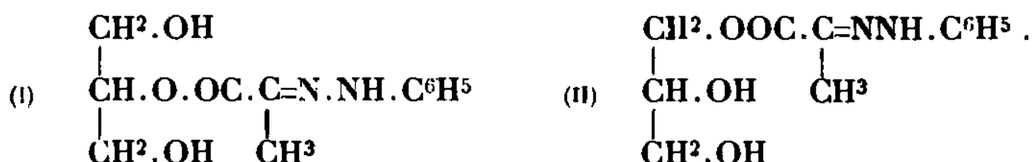
deux substances soient des glycérides pyruviques α et β cela ne fait, à notre avis, aucun doute, mais lequel est éthérifié en α et lequel en β ?

A notre avis l'isomère solide est substitué en β et le liquide en α, voici sur quels arguments est basée notre conviction :

1° Le dérivé éthérifié en α, donc ayant la structure d'un acétal α/β, constituant par conséquent un cycle à 5 chaînons, doit s'ouvrir plus facilement sous l'action des divers réactifs.

On est donc amené à attribuer la forme d'un éther α à l'éther liquide, la vitesse de réaction étant alors nettement plus faible que dans le cas de l'isomère solide.

2° L'examen cristallographique de la phénylhydrazone de la pyruvine solide a mis en lumière la remarquable symétrie des cristaux, dont la cause doit logiquement être attribuée à une symétrie dans la structure chimique, nous sommes ainsi amené à choisir pour ce corps la formule I de préférence à la formule II.



3° La réaction colorée de Bailly et Paolini (9) permet de constater dans le dérivé liquide la présence d'un groupement secondaire.

Partie expérimentale.

Ethérification de l'acide pyruvique.

Le seul mélange de l'acide pyruvique et du glycérol est accompagné d'un échauffement notable. Pour arriver à une éthérification complète, nous avons chauffé une molécule de glycérol, pendant 3-4 heures à 105-110° en distillant au fur et à mesure l'eau formée. On en recueille ainsi 37 gr., ce qui correspond au départ de deux molécules d'eau. Après avoir chassé les dernières traces d'eau, le produit abandonné à la glacière cristallise partiellement, mais l'essorage est rendu impossible par la viscosité du liquide.

il faut noter que l'addition de déshydratants tels que les sulfates de sodium ou de magnésium est sans influence. Si l'on part d'acétone-glycérol, il y a séparation d'acétone et on obtient un produit identique à celui que donne le glycérol.

La masse réactionnelle, distillée sous 5 mm., fournit deux fractions : 100-120° et 120-145°. La première se prend en masse ; par essorage, on isole des cristaux F. 74-75°, dont le point de fusion, après cristallisation dans l'alcool, s'élève à 83°,5. Le filtrat est joint à la deuxième portion et redistillé ; on recueille d'abord quelques cristaux, puis une huile qui distille à 120-125°. Cette huile est dissoute dans l'éther, lavée deux fois à l'eau froide, séchée et distillée. Eb_{10} : 118,5-119°,5.

(9) M O. Bailly, *Thèse Paris*, 1916. — J. de Paolini, *C. R.*, 1929, t. 189, p. 418 ; *C. R.*, 1930, t. 190, p. 1248.

Produit solide ($C^6H^8O^4$). — Le corps solide, β-éther-sel α.α' acétal, fond à 83°,5. Eb_6 : 100-102°. Soluble dans l'eau chaude, l'éther, l'alcool, le tétrachlorure de carbone, l'anhydride acétique ; plus difficilement soluble à froid dans ces solvants. De la solution alcoolique ou éthérée, il cristallise en longues aiguilles et de la solution aqueuse, en feuillets.

La solution aqueuse d'abord neutre, devient acide, ce qui indique la formation d'un acide-acétal.

Analyses. — I. Subst., 0gr,2298 ; CO^2, 0gr,4166 ; H^2O, 0gr,1232. — Trouvé : C 0/0, 49,45 ; H 0/0, 5,9. — Calculé pour $C^6H^8O^4$: C 0/0, 49,98 ; H 0/0, 5,59.
II. *Saponification*. — 0gr,2131 fixent 14cm³,80 de soude $n/10$. — Calculé : 14cm³,7 $n/10$.

Après un chauffage de 4 heures avec l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium ou de pyridine, le corps n'est pas acétylé. Nous n'avons, de même, constaté aucune réaction en faisant agir le chlorure de benzoyle en milieu pyridinique.

Produit liquide α-éther-sel, β.α'-acétal ($C^6H^8O^4$).

Propriétés. — Eb_{10} : 118-119° ; Eb_6 : 106-109° (bain extér. à 145°). Soluble dans l'alcool et l'éther ; la réaction est neutre au tournesol. Abandonné au contact de l'eau tiède, il se dissout et, après refroidissement, on sépare des cristaux F. 83°,5.

A la température du mélange réfrigérant, le corps ne cristallise pas, même si on l'amorce avec un peu de cristaux de l'isomère solide.

Analyses. — I. Subst., 0gr,212 ; CO^2, 0gr,3847 ; H^2O, 0gr,1107. — Trouvé : C 0/0, 49,48 ; H 0/0, 5,86. — Calculé pour $C^6H^8O^4$: C 0/0, 49,98 ; H 0/0, 5,59.
II. *Saponification*. — 0gr,2501 fixent 17cm³,5 de soude $n/10$. — Calculé : 17cm³,4 $n/10$.

Comme pour le cas du dérivé β, on ne constate aucune action de l'anhydride acétique ni du chlorure de benzoyle.

Le rendement de l'éthérification varie suivant les opérations, de 50 0/0 à 60 0/0. Il est intéressant de constater que les deux isomères α et β se forment en quantités sensiblement équivalentes.

Action de l'hydroxylamine.

I. *α-éther-sel β.α'-acétal* ($C^6H^{11}O^5N$)

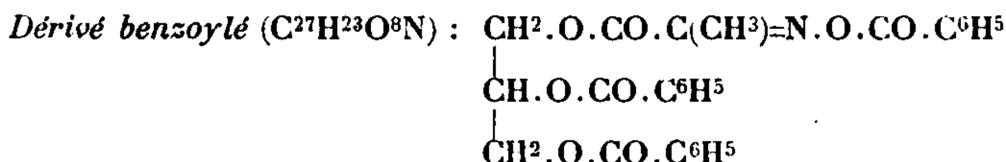
On dissout à chaud, dans l'alcool absolu, 7 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, on mélange cette liqueur, fortement refroidie, avec une solution alcoolique de 2gr,3 d'éthylate de sodium, on essore pour séparer le chlorure de sodium formé et à cette solution alcoolique d'hydroxylamine on ajoute 11 gr. d'éther. Il se produit un léger échauffement. On abandonne 12 heures à la température ordinaire, puis on chasse dans le vide. Il se sépare des cristaux qu'on fait recristalliser dans l'alcool. Rendement 90 0/0.

Propriétés. — Cristaux F. 119° ; très soluble dans l'eau et l'acé-

tone : peu soluble dans le chloroforme. La solution aqueuse a une réaction acide. Avec le perchlorure de fer, on observe une coloration rouge cerise.

Analyses. — Subst., 0gr,2215; CO^2, 0gr,3324 ; H^2O, 0gr,1325. — Subst., 0gr,1136; N, 8cm³,8 à 18° sous 728 mm. — Trouvé : C 0/0, 40,92 ; H 0/0, 6,26 ; N 0/0, 7,74. — Calculé pour $C^6H^{11}O^5N$: C 0/0, 40,66; H 0/0, 6,26 ; N 0/0, 7,91.

Dérivé benzoylé ($C^{27}H^{23}O^8N$) :



$CH^2.O.CO.C(CH^3)=N.O.CO.C^6H^5$
$CH.O.CO.C^6H^5$
$CH^2.O.CO.C^6H^5$

On dissout 4 gr. d'oxime dans 2gr,4 de pyridine anhydre et on ajoute goutte à goutte, en refroidissant, 9gr,6 de chlorure de benzoyle dissous dans 30 cm³ de chloroforme sec. On abandonne 12 heures à la température ordinaire, lave deux fois à l'acide sulfurique très dilué, au bicarbonate de sodium et finalement à l'eau.

Après avoir chassé le chloroforme, il reste des cristaux que l'on fait recristalliser dans l'eau.

Propriétés. — Facilement soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme. Dans l'éther acétique et l'eau, le corps est plus soluble à chaud qu'à froid, F. 111-112°.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1528 ; CO^2, 0gr,3727; H^2O, 0gr,0745. — Trouvé : C 0/0, 66,4; H 0/0, 5.39. — Calculé pour $C^{27}H^{23}O^8N$: C 0/0, 66,23; H 0/0, 4,73.

II. *Saponification.* — 0gr,1317 fixent 10cm³,6 de soude $n/10$. — Calculé : 10cm³,7 de $n/10$.

Le dérivé est donc bien un composé tribenzoylé et on en conclut que l'action de l'hydroxylamine sur l'éther conduit à une oxime et on peut attribuer à cette substance la formule ci-dessus.

II. β-*éther-sel-α.α'-aeétal.*

On prépare, comme il a été indiqué précédemment, une solution alcoolique d'hydroxylamine et on la fait agir sur la quantité correspondante du β-éther-sel α.α'-acétal.

On chauffe au bain-marie, jusqu'à séparation de cristaux et abandonne 48 heures. On chasse alors l'alcool dans le vide; le résidu huileux est épuisé à l'acétate d'éthyle chaud, qui abandonne des cristaux par refroidissement. Le rendement n'est que de 25 0/0 au lieu de 90 0/0 dans le cas de l'isomère précédent.

Le résidu huileux contient une fraction importante de la matière première, qui n'est pas entrée en réaction et une huile dont nous n'avons pas entrepris l'étude.

Propriétés. — Facilement soluble dans l'eau et l'alcool ; insoluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone F. 122°,5.

On observe, par action du chlorure ferrique, une coloration rouge. Avec l'acétate de cuivre on obtient après quelques heures, un précipité vert clair.

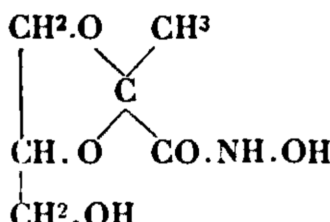
Observation. — D'après P. Brigl, ce corps est un dérivé hydroxa-

mique et l'analyse du dérivé benzoylé fournit un dibenzoate contenant 3,29 0/0 d'azote.

Calculé pour un dibenzoate, N 0/0, 3,6.

Calculé pour un tribenzoate, N 0/0, 2,76.

Bien que la teneur en azote trouvée par analyse soit intermédiaire entre les valeurs correspondant à un di ou à un tribenzoate, P. Brigl, se basant encore sur la réduction, lui attribue la formule suivante :



Action de la phénylhydrazine.

1° *Action sur la forme liquide de l'α-éther-acétal-pyruvique du glycérol.*

On ajoute 4 gr. d'éther à une solution alcoolique de phénylhydrazine à 50 0/0. Il se produit un échauffement notable. Au bout de quelques heures, il se sépare des cristaux qui sont essorés et lavés d'abord à l'eau froide, puis, jusqu'à décoloration, avec de l'éther. On fait recristalliser dans l'alcool; le rendement est presque quantitatif.

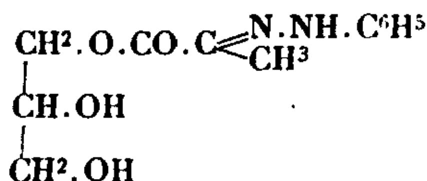
Propriétés. — Le corps se présente sous la forme de petits cristaux durs, incolores F. 114°. Ils sont solubles dans l'acétate d'éthyle et le chloroforme, ainsi que dans le benzène et l'eau à chaud ; insolubles dans l'éther et le tétrachlore de carbone.

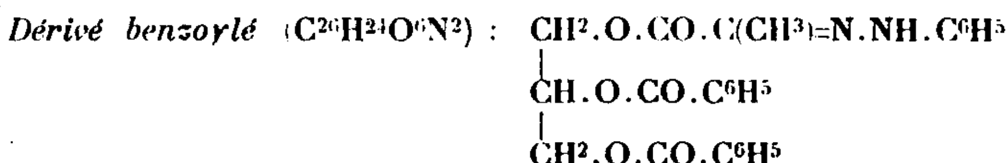
Ce dérivé ne présente pas la réaction de Bülow ; avec l'acétate de cuivre, il fournit une coloration vert clair.

Analyses. — I. Subst., $0^{gr},1980$; CO^2, $0^{gr},4130$; H^2O, $0^{gr},1161$. — Trouvé : C 0/0, 56,88 ; H 0/0, 6,56. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O^4N^2$: C 0/0, 57,11 ; H 0/0, 6,39.

II. *Dosage d'azote* (d'après Dumas). — Subst., $0^{gr},2484$; N, $26^{cc},65$ à $20^{\circ},5$ sous 735 mm. — Trouvé : N 0/0, 11,48. — Calculé : N 0/0, 11,1.

Observation. — Si l'on dissout, en chauffant 5 à 10 minutes au bain-marie, 2 gr. de substance dans 10 gr. d'acide chlorhydrique normal on obtient une solution limpide qui par refroidissement, se trouble et abandonne des cristaux. Ceux-ci sont essorés, sont lavés à l'eau froide et à l'éther. Après recristallisation dans l'alcool aqueux, ils montrent un point de décomposition 192°. On est donc en présence de la phénylhydrazone de l'acide pyruvique et le corps décrit plus haut doit avoir la formule suivante :





Dérivé benzoylé ($C^{26}H^{24}O^{6}N^{2}$) : $CH^2.O.CO.C(CH^3)=N.NH.C^6H^5$
$|$
$CH.O.CO.C^6H^5$
$|$
$CH^2.O.CO.C^6H^5$

On traite 2gr,5 de phénylhydrazone, dissous dans 3gr,2 de pyridine, par 5gr,6 de chlorure de benzoyle dissous dans 30 cm^3 de chloroforme sec. Après le traitement habituel, on obtient des cristaux qui, après recristallisation dans l'alcool, fondent à 152°. Cette substance ne donne avec le réactif de Bülow qu'une faible coloration.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1150 ; CO^2, 0gr,2825 ; H^2O, 0gr,0570. — Trouvé : C 0/0, 67,4; H 0/0, 5,50.— Calculé pour $C^{26}H^{24}O^{6}N^{2}$: C 0/0, 67,79; H 0/0, 5,25.
II. *Saponification.* — 0gr,1177 fixent 7cm³,2 de soude $n/10$. — Calculé : 7cm³,4.

Observation. — Le fait que le corps possède deux oxhydryles libres joint à l'observation, faite plus haut, qu'il donne par saponification la phénylhydrazone et non la phénylhydrazide de l'acide pyruvique, nous amène à lui assigner la formule ci-dessus.

2° *Action de la phénylhydrazone sur la forme solide du β-éther acétalpyruvique du glycérol.*

L'action de la phénylhydrazine se fait, comme dans le cas du dérivé liquide, à l'aide d'une solution alcoolique à 50 0/0 de ce réactif. Après 3-4 heures de contact, les cristaux se dissolvent Au bout de 8 à 12 heures, il se sépare un précipité cristallin que l'on essore et fait cristalliser dans l'alcool éthylique. Contrairement à ce que nous avons indiqué pour l'action de l'hydroxylamine, le rendement est sensiblement quantitatif, aussi bien pour le dérivé β que pour son isomère α.

Propriétés. — Cristaux quadratiques F. 156°. Insolubles dans l'éther et le chloroforme ; solubles dans l'acétone, la pyridine, l'alcool, ainsi que dans l'eau chaude.

Cristaux de phénylhydrazone du pyruvate du glycérol.

(*Mesarés par M. C. Gaudefroy, de l'Inst. Catholique*, P. F. 156°.)

Quadratiques. Faces h^1 (100) $b^{1/2}$ (111) dominantes ; m (110) et $a^{1/2}$ (201) subordonnées. (Voir *figure* ci-contre).

Paramètres $a : c = 1 : 0{,}851 \pm 0{,}001$ (2).

Angles des normales aux faces :	mesurés	Calculés
$h^1 : h^1$ = (100) : (110) .... =	90°	90°
$b^{1/2} : m$ (111) : (111) .... =	79°,25 ± 2′	base des calculs
$h^1 : b^{1/2}$ contigus (100) : (111).......	57°,10 ± 10′	57°,3
$b^{1/2} : b^{1/2}$ contigus (111) : (111).... =	65°,56 ± 6′	65°,54
$h^1 : a^{1/2}$ (100) : (201) .... =	30°,26 ± 12′	30°,26′

Clivage h^1 parfait, p (001) imparfait; signe optique positif. Biréfringence forte.

Le réactif de Bülow donne une coloration rouge foncé et l'acétate de cuivre une coloration verte et un précipité jaune.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1927$; CO^2, $0^{gr},4033$; H^2O, $0^{gr},1159$. — Trouvé : C 0/0, 57,07 ; H 0/0, 6,51. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O^4N^2$: C 0/0, 57,11 ; H 0/0, 6,39.

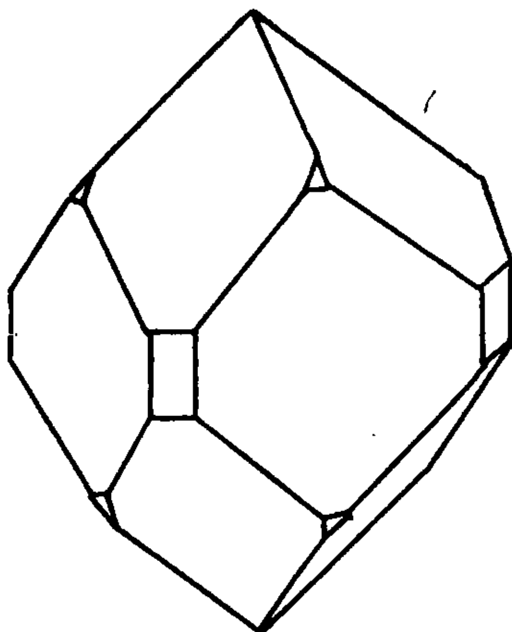


Fig. 1.

Dérivé benzoylé. — Conduite comme dans les opérations antérieures, la benzoylation fournit un corps qui, après recristallisation dans l'alcool, fond à 188°. Cette substance se présente sous la forme de cristaux groupés en houppes, elle est soluble dans le chloroforme et l'acétate d'éthyle, ainsi que dans le benzène et l'alcool à chaud. Cette substance est très peu soluble dans le tétrachlorure de carbone, dans l'alcool froid, insoluble dans l'eau et l'éther.

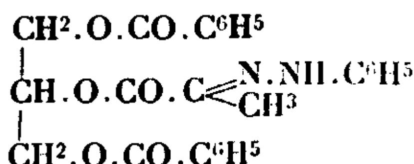
Le réactif de Bülow donne une coloration rouge foncé passant au violet.

Analyses. — I. Subst., $0^{gr},1540$; CO^2, $0^{gr},3960$, H^2O, $0^{gr},0750$. — Trouvé : C 0/0, 67,51 ; H 0/0, 5,54. — Calculé pour $C^{26}H^{24}O^6N^2$: C 0/0, 67,79 ; H 0/0, 5,25.

II. *Saponification.* — $0^{gr},200$ fixent $13^{cm^3},00$ de sodium $n/10$. — Calculé : $13^{cm^3},10$.

III. *Dosage d'azote* (Dumas). — Subst., $0^{gr},1515$; N = $7^{cm^3},8$ à 24° sous 756 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,92. — Calculé : N 0/0, 6,00,

Tous ces résultats analytiques concordant, nous avons attribué à cette substance, la formule suivante :



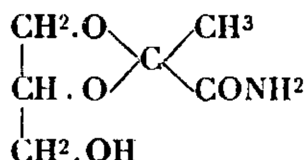
Saponification par l'ammoniaque.

Forme liquide de l'éther-acétal pyruvique du glycérol.

La substance est dissoute dans une solution alcoolique d'ammoniaque à 2 0/0. Après 24 heures de contact, on chasse dans le vide l'excès d'ammoniaque et d'alcool. Le résidu est constitué par une huile visqueuse qui est dissoute dans l'acétate d'éthyle chaud ; par refroidissement il se sépare des cristaux qui fondent à 81°.

Propriétés. — Les cristaux sont très solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther froid et très peu solubles dans l'éther chaud ; très solubles dans l'alcool, solubles dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'acétone et le benzène ; l'acétate d'éthyle les dissout aisément à chaud, mais très peu à froid F. 81°.

Analyse. — Subst., 0gr,1435 ; CO^2, 0gr,235 ; H^2O, 0gr,0887. Trouvé : C 0/0, 44,67 ; H 0/0, 6,91. — Calculé pour $C^6H^{11}O^4N$: C 0/0, 44,69 ; H 0/0, 6,88.



La *forme solide* permet, par un mode opératoire exactement identique au précédent, de préparer des cristaux F. 139°, dont les solubilités sont à peu près analogues à celles de l'autre isomère.

Saponification par la baryte.

Forme liquide de l'éther-acétal pyruvique du glycérol.

On ajoute à une molécule de pyruvyl-glycérol liquide, deux molécules de baryte sous la forme de solution aqueuse.

L'évaporation de l'eau à sec dans le vide, laisse comme résidu une huile visqueuse, qui est précipitée de sa solution alcoolique par l'acétate d'éthyle ; il se forme un précipité blanc aisément soluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans le chloroforme chaud et insoluble dans l'acétate d'éthyle et l'acétone.

Analyses. — I. Subst., 0gr,2885 ; SO^4Ba, 0gr,125 ; Ba 0/0, 26,37.
II. Subst., 0gr,5005 ; SO^4Ba, 0gr,2243 ; Ba 0/0, 26,38. — Calculé pour $C^{12}H^{18}O^{10}Ba + 3H^2O$: Ba 0/0, 26,77.

Forme solide de l'éther-acétal pyruvique du glycérol.

Comme précédemment, on dissout la substance dans une solution aqueuse de baryte, et abandonne la solution 24 heures à la température ambiante. L'eau est chassée complètement dans le vide et le résidu, cristallisé, redissous dans l'eau. On filtre pour séparer les traces de carbonate de baryum. La solution concentrée est placée dans un exsiccateur et, après quelque temps elle abandonne des cristaux qui sont séparés par filtration et lavés à l'alcool, puis à l'eau froide.

Les cristaux sont facilement solubies dans l'eau tiède et insolubles dans les solvants organiques.

Analyses. — Subst., 0gr,3306; SO^4Ba, 0gr,1502; Ba 0/0, 26,6. — Calculé pour $C^{12}H^{18}O^{10}Ba + 3H^2O$: Ba 0/0, 26,77.

Action du nitrite de sodium sur l'α-bromopropionyl-acétoneglycérol.

Pour identifier avec certitude les dérivés oximinés des pyruvylglycérols obtenus précédemment, une autre méthode s'offrait à nous, qui avait l'avantage de nous donner des dérivés probablement substitués en α : en faisant réagir sur l'acétone-glycérol le bromure d'α-bromopropionyle, on obtient un éther α ; par condensation ultérieure de cet éther avec le nitrite de sodium, nous pensions arriver à un dérivé nitré réductible en isonitrosé, c'est-à-dire en oxime.

En réalité, la réaction est plus complexe et nous avons directement recueilli le dérivé isonitrosé par suite d'une réduction du groupement nitro primitivement introduit, sous l'action d'une seconde molécule de nitrite de sodium : hypothèse qui se justifie par cette double observation que deux molécules de nitrite de sodium sont nécessaires et que le nitrate de sodium est aisément décelé à côté du bromure dans les produits de la réaction.

Cette action du nitrite de sodium avait déjà été étudiée par Locquin (10) dans le cas des mono-éthers d'acides bromés, mais il opérait à chaud ; la réaction était accompagnée d'un très violent dégagement gazeux, avec décomposition avancée du mélange réactionnel et le rendement était médiocre.

Nous avons cru préférable d'opérer à froid, en agitant fréquemment et en prolongeant le contact pendant environ une semaine ; dans ces conditions, le rendement en isonitroso-propionyl-acétoneglycérol dépasse 70 0/0. Après coupure de l'acétone, nous nous attendions à retrouver l'un des deux dérivés obtenus antérieurement, plus probablement celui que nous avions préparé en partant de la pyruvine liquide, auquel nous avons attribué la structure α éther. En réalité, il n'en a rien été et si le corps obtenu fond à 118°,5, les mélanges avec chacun des isomères fondent beaucoup plus bas: Nous avons alors benzoylé cette substance et isolé un tribenzoate fondant à 78,5-79°, différent par conséquent des produits de benzoylation des dérivés obtenus à l'aide de l'hydroxylamine et fondant à 112°. Nous nous trouvons donc en présence d'un troisième isomère, qui présente tous les caractères d'une oxime et dont le mode de préparation laisse prévoir la structure α éther-sel, β.α'-acétal.

Mais nous avons obtenu, à partir de la pyruvine liquide, un corps qui est également une oxime et qui, sans doute, est un glycérol α ; nous croyons être en droit d'affirmer que ces deux corps forment un couple d'isomères syn et anti comme en laisse prévoir la théorie

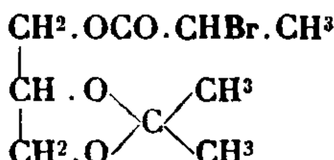
(10) Locquin, Action de l'acide nitreux et de ses dérivés sur les éthers et sur les acides β-cétoniques substitués. (*Thèse de Paris*, 1904).

de Hantzsch, sans qu'il nous soit d'ailleurs possible de déterminer celui qui correspond à chacune de ces positions, les réactions colorées ne nous semblant pas constituer des preuves suffisantes en faveur de l'une ou l'autre de ces possibilités. Nous avons essayé d'isomériser ces oximes, mais la méthode usuelle qui permet dans les cas simples de transformer aisément le dérivé stable en son isomère instable, ne nous a donné aucun résultat, probablement à cause de la complication de nos substances.

1° *Préparation de l'éther bromopropionique de l'acétone-glycérol et de ses dérivés.*

Action du nitrite de sodium sur l'éther α-bromopropionique de l'acétone-glycérol.

Ether bromopropionique de l'acétone-glycérol ($C^9H^{15}O^4Br$).



On dissout 26 gr. d'acétone-glycérol dans 16 gr. de pyridine et on ajoute goutte à goutte à ce mélange, en maintenant la température entre — 10° et — 5°, une solution de 44 gr. de bromure d'α-bromopropionyie dissous dans 100 gr. de chloroforme sec.

Après 24 heures de contact, on dilue dans beaucoup d'éther et traite suivant la méthode habituelle. Après avoir séché la solution éthérée sur sulfate de sodium, on chasse l'éther et distille dans le vide, le produit cherché passe à 133-140°, sous 20 mm. Rendement 86 0/0.

Propriétés. — Eb_{19} : 138° ; Eb_5 : 120°. Le corps est soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme ; insoluble dans l'eau.

Analyse. — Subst., 0gr,3235 ; NO^3Ag, $n/10$, 12cm³,00. — Calculé : 12cm³,10.

2° *Action du nitrite de sodium sur l'éther propionique de l'acétone-glycérol.*

Ether α-isonitroso-propionique de l'α.β-acétoneglycérol ($C^9H^{15}O^5N$).

Préparation. — 50 gr. d'éther bromo-propionique sont dissous dans 150 gr. d'acétone. On verse dans cette liqueur 70 cm³. d'une solution aqueuse saturée de nitrite de sodium. Le mélange, agité pendant trois jours, est ensuite abandonné à la température ordinaire pendant une semaine ; on remarque pendant ce temps un léger dégagement gazeux.

Après évaporation sous pression réduite, le résidu est repris par l'acétone anhydre, les sels minéraux insolubles sont séparés par filtration. On chasse l'acétone. Il reste une huile visqueuse qui se prend en masse par agitation à froid avec un peu d'eau. Par essorage on sépare des cristaux qui sont lavés à l'eau froide. Le filtrat contient une huile que l'on reconnut être l'α-bromo-propionylgly-

cérol. Les cristaux sont dissous dans un peu d'alcool chaud, on ajoute de l'eau jusqu'à trouble persistant. On obtient des cristaux avec un rendement de 72 0/0.

Propriétés. — Cristaux F. 43°. Facilement solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et l'acétone ; solubles à chaud dans l'eau et le tétrachlorure de carbone ; insolubles dans la ligroïne.

Analyse. — Subst., 0gr,1885 ; CO^2, 0gr,3420 ; H^2O, 0gr,1220. — Trouvé : C 0/0, 49,49, H 0/0, 7,24. — Calculé pour $C^9H^{15}O^5N$: C 0/0, 49,73 ; H 0/0, 6,96.

3° *L'isonitroso-propionylglycérol* ($C^6H^{11}O^5N$).

La coupure de l'acétone est faite en partant de 5 gr. de substance finement pulvérisée que l'on traite à 15° par l'acide sulfurique normal. On agite jusqu'à obtention d'une solution claire. Cette solution, neutralisée exactement par la baryte, est filtrée. On chasse l'eau dans le vide et fait cristalliser le résidu dans l'alcool. On obtient 1gr,5 d'un corps F. 118°,5.

Une autre méthode beaucoup plus simple, consiste à exposer pendant un certain temps à la lumière solaire le produit purifié ; le départ d'acétone est sensiblement quantitatif.

Propriétés. — Le corps obtenu est facilement soluble dans l'eau et l'alcool chaud ; insoluble dans l'éther, le benzène et le tétrachlorure de carbone. Le chlorure ferrique ne donne aucune coloration. F. 118°,5.

Analyses. — I. Subst., 0gr,2022 ; CO^2, 0gr,2984 ; H^2O, 0gr,1178. — Trouvé : C 0/0, 40,26 ; H 0/0, 6,47. — Calculé pour $C^6H^{11}O^5N$: C 0/0, 40,66 ; H 0/0, 6,26.

II. *Saponification.* — 0gr,2060 fixent 11cm³,50 de sodium *n*/10. — Calculé : 11cm³,6.

Benzoylation de l'oxime ($C^{27}H^{23}O^8N$), F. 118°,5.

En benzoylant 14 gr. par le chlorure de benzoyle en milieu pyridique et faisant cristalliser le corps obtenu dans le chloroforme, on obtient des cristaux P. F. 78,5-79° ; peu solubles dans l'éther, même à chaud, solubles dans le benzène, le toluène, et l'acétate d'éthyle, ainsi que dans l'alcool et le tétrachlorure de carbone chauds ; peu solubles dans l'alcool froid.

Analyse. — Subst., 0gr1988 ; CO^2. 0gr,4762 ; H^2O, 0gr,0984. — Trouvé : C 0/0, 65,4 ; H 0/0, 5,4. — Calculé pour $C^{27}H^{23}O^8N$: C 0/0, 66,23 ; H 0/0, 4,73.

Ce dérivé est donc l'isomère du corps tribenzoylé F. 112°.

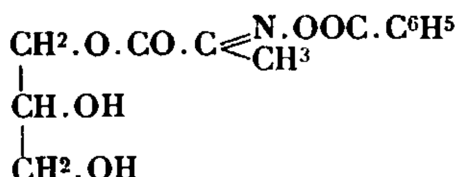
Benzoylation de l'α-oximinopropionyl-acétone-glycérol.

Comme dans les différents cas précédemment décrits, on benzoyle en milieu pyridique. Les cristaux obtenus sont purifiés par recristallisation dans l'acétate d'éthyle. Le lavage ayant été fait à la température ordinaire, il y eut coupure de l'acétone et l'on obtint le dérivé N-benzoylé de l'isonitroso-propionyl-glycérol.

Le corps suinte à 104° et fond à 107° ; insoluble dans l'éther, le tétrachlorure de carbone et la ligroïne. Facilement soluble dans

l'alcool et le benzène. La solubilité, faible à froid, est plus grande à chaud.

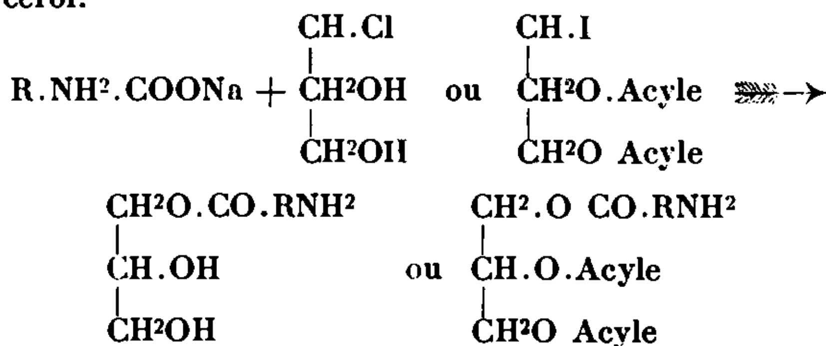
Analyse. — Subst., 0gr,1485; CO^2, 0gr,3024; H^2O, 0gr,0780; Trouvé: C 0/0, 55,53; H 0/0, 5,6. — Calculé pour $C^{13}H^{15}O^6N$: C 0/0, 55,49; H 0/0, 5,8.



Conclusions.

Dans la première partie de ce travail (11), nous avons préparé des glycérides d'acides aminés et des glycérides mixtes d'acides aminés et d'acides gras.

Les chlorures des amino-acides étant d'une préparation malaisée et ne conduisant pas au but, nous avons dû mettre au point une méthode de préparation des sels sodiques des amino-acides que nous avons fait réagir sur l'α-chlorhydrine ou sur les α-iodhydrines du glycérol.



Dans les deux cas la réaction est très vive, et les deux corps se combinent par simple chauffage. La séparation est assez difficile et on n'obtient un produit exempt de chlorure de sodium qu'après plusieurs cristallisations, ce qui abaisse assez fortement le rendement.

Dans le cas des triglycérides mixtes, il est beaucoup plus facile d'isoler les produits de la réaction à l'état pur et les rendements dépassent 60 0/0 dans la plupart des cas.

Les propriétés des dérivés obtenus sont des plus inattendues: on ne pouvait prévoir que l'introduction d'un reste aminé élèverait de 150° et plus le point de fusion des glycérides et communiquerait la propriété de se dissoudre dans l'eau à des composés portant deux groupements stéariques ou palmitiques.

Dans la deuxième partie de ce travail nous espérions préciser la structure de ces divers composés. La plupart des méthodes directes avaient déjà été essayées sans succès, il nous fallait donc recourir à une méthode de synthèse qui nous donnerait une plus grande certitude relativement à la structure chimique de ces dérivés.

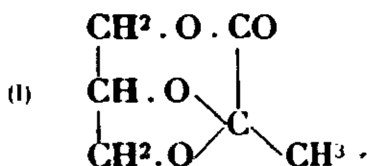
(11) M. Weizmann et L. Haskelberg. *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. 51, p. 59.

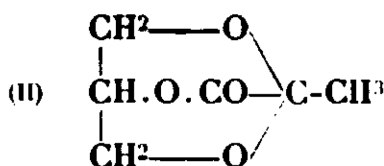
Le problème consistait à éthérifier un oxhydryle connu du glycérol par un acide portant une fonction susceptible d'être ensuite transformée en fonction amine. L'acide pyruvique nous a semblé pleinement adapté à ce but, car sa fonction cétonique peut *a priori* être transformée en fonction aminée par l'intermédiaire des oximes ou des phénylhydrazones.

Glycérol —> pyruvylglycérol —> oximino-propionylglycérol —> amino-propionylglycérol.

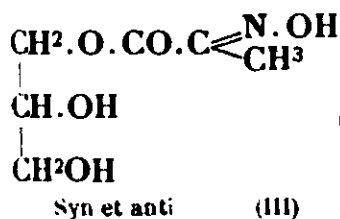
Mais nous nous sommes heurtés à des difficultés imprévues. Non seulement nous n'avons pas réussi à éviter les isoméries de fonction sur la chaîne glycérinique, mais encore nous avons rencontré des isoméries dues à l'azote.

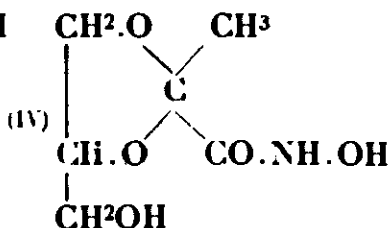
Contrairement aux résultats, assez anciens d'ailleurs, de Böttinger et Schlagdenhauffen, nous avons obtenu deux pyruvylglycérols, dont aucun ne possède la constitution que ces auteurs attribuent au corps qu'ils ont isolé. Il s'agit en réalité d'une condensation plus avancée avec formation d'un dérivé possédant à la fois les fonctions éther-sel et acétal-cyclique. Les deux isomères correspondant respectivement aux éthers-sels α et β :

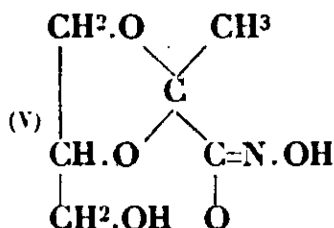




Chacune de ces deux substances est susceptible de fournir par combinaison avec l'hydroxylamine un acide hydroxamique ou hydroximique et deux oximes, soit au total quatre isomères.







Mais par ailleurs le composé I possède deux carbones asymétriques et pour chaque dérivé azoté correspondant il peut exister deux racémiques, ce qui élève encore le nombre des isomères possibles.

Cette méthode, très intéressante en ce qui concerne le rendement et la facilité du mode opératoire, ne semblait donc pas entièrement satisfaisante pour le but particulier que nous nous étions proposé. Il était par suite nécessaire d'arriver par un autre chemin aux amino-éthers du glycérol.

Pour cela nous avons éthérifié l'acétone-glycérol par l'acide α-bromopropionique et, comme le passage direct du dérivé bromé à l'amine n'avait pas donné de résultats à E. Abderhalden, nous avons utilisé le nitrite de sodium pour obtenir d'une autre manière un dérivé oximiné dont la structure α fut certaine.

Acide α-bromopropionique ⟶ α (α-bromopropionyl)-glycérol
α (α-isonitrosopropionyl)-glycérol ⟶ α-alanylglycérol

En réalité, le but que nous poursuivons n'a pas été complètement atteint; en effet, la réduction du groupement isonitroso a présenté des difficultés spéciales.

Ces difficultés ne sont sans doute pas insurmontables et nous nous réservons de continuer cette étude à laquelle il nous était impossible de consacrer actuellement plus de temps.

Si notre travail n'a pas entièrement élucidé le problème, nous croyons cependant avoir apporté une contribution importante à sa solution.

(Faculté des sciences de l'Université de Paris, Laboratoire de chimie organique.)

N° 6. — Sur un perfectionnement de la réaction de Carrobio pour caractériser des traces de résorcine; par LIGOR BEY.

(3.9.1931.)

On a étudié la possibilité de substituer d'autres cations au Zn dans la réaction de Carrobio. Avec le sulfate de cadmium la réaction est 8 fois plus sensible et on peut déceler 0,0003 0/0 de résorcine; en outre elle est plus souple.

Arthur Carobbio (1) a proposé une méthode d'identification de la résorcine basée sur la coloration bleue qu'acquiert la surface de séparation d'une solution éthérée de ce corps lorsqu'on la verse dans du chlorure de zinc ammoniacal. L'emploi de chlorure d'aluminium lui a donné un résultat négatif.

Or, l'on reconnaît là une réaction plus générale que nous avons précisée et déjà appliquée à certains problèmes d'analyse (2). La question se pose alors de rechercher si le cation zinc est bien le plus sensible de ceux qui la produisent et si l'anion associé ne joue aucun rôle.

Pour m'en rendre compte, j'ai préparé :

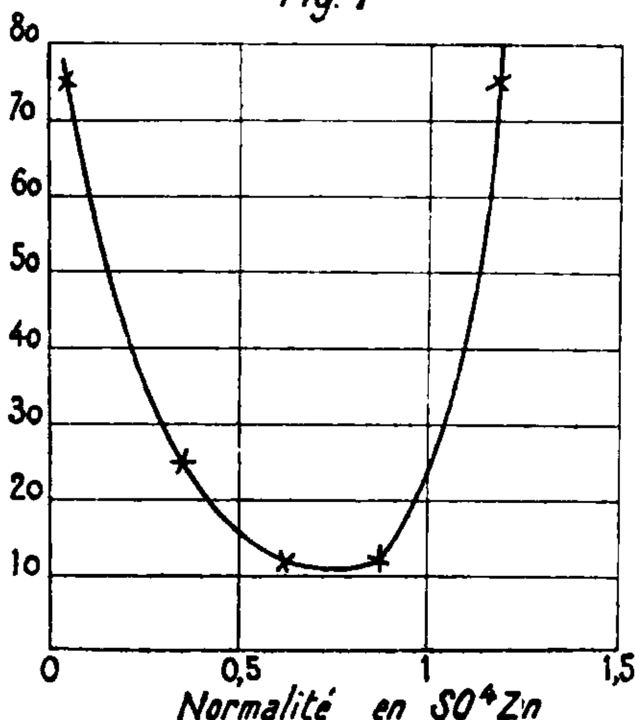
a) Une série de solutions ammoniacales de $SO^4Zn.7Aq$, $SO^4Cd.8,3Aq$, $Cl^2Zn.2Aq$ et $Cl^2Cd.2Aq$, de concentrations variables à partir de produits purs Merck, les titres exacts ayant été établis par dosages, car les formules théoriques de ces sels hydratés ne sont que grossièrement satisfaites. J'ai écarté de cette étude le cation cuivre en raison de la coloration déjà bleue de son complexe ammoniacal, et les cations étain et plomb, en raison de la faible solubilité de leurs hydrates.

b) Six solutions éthérées de résorcine contenant respectivement 2, 3, 12, 25, 50, et 75 milligrammes par litre.

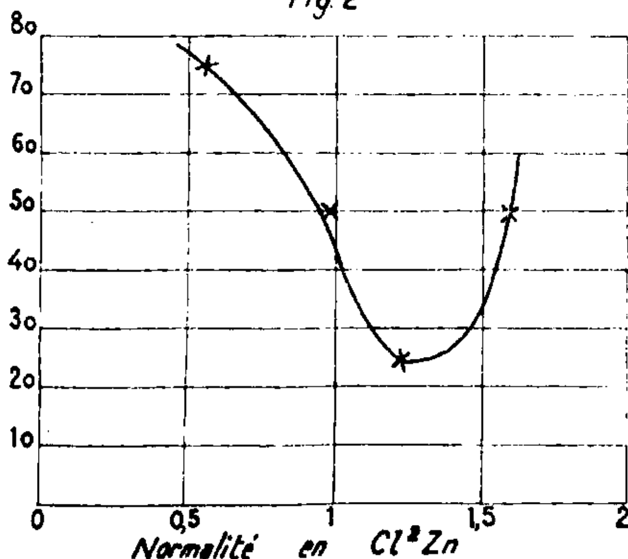
(1) A. Carrobio, *Bull. Chim. Farm.*, 1906, t. **45**, p. 365. Extrait : *Cent. Bl.*, 1906, t. **11**, p. 632.

(2) Ligor Bey et M. Faillebin, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1679. — *Bull. Soc. Chim.*, 1929 (4), t. **45**, p. 225. — Ligor Bey, *Bull. Soc. Chim.*, 1930 (4), t. **47**, p. 1192.

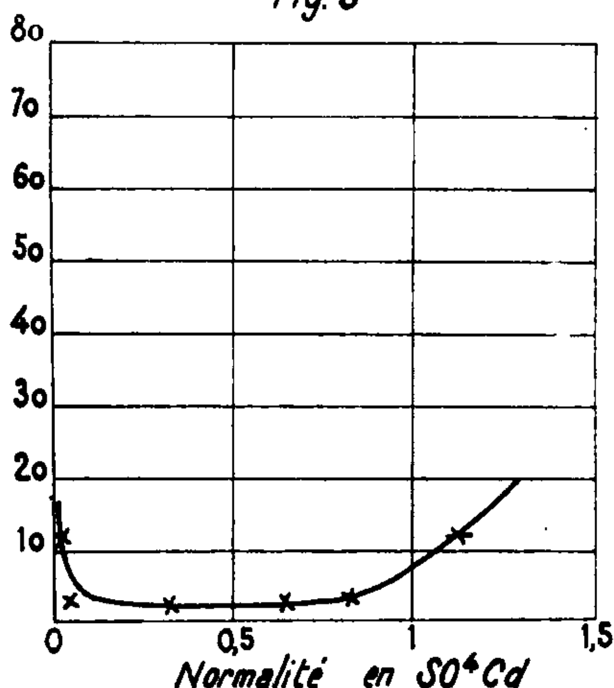
Pour assurer des conditions aussi identiques que possible, 120 essais ont été conduits simultanément, à plusieurs reprises



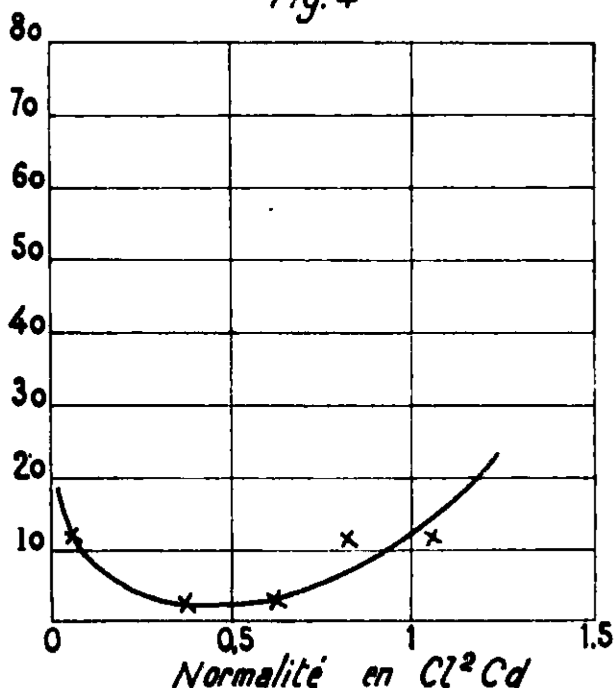
différentes d'ailleurs. J'en rappelle la technique qui consiste à introduire dans un tube à essais 2 cm³ de solution catio-ammoniacale, puis de verser dessus délicatement 2 cm³ de solution éthérée de résorcine, et d'attendre à la température du laboratoire la suc-



cession des colorations jaune, verte, et bleue caractéristiques qui s'effectuent en des temps variables à la limite des deux couches. Les courbes (1), (2), (3), (4) résument les résultats que j'ai obtenus dans une série à 27° et sous la pression atmosphérique de 755 mm. J'ai porté en abscisses la concentration du réactif et en ordonnées



la concentration minima de résorcine qui produit l'anneau *bleu* en moins de six heures, cette restriction pour rendre la méthode praticable dans le laps de temps généralement passé au laboratoire, car, comme je l'ai mentionné ailleurs, la coloration bleue n'est pas



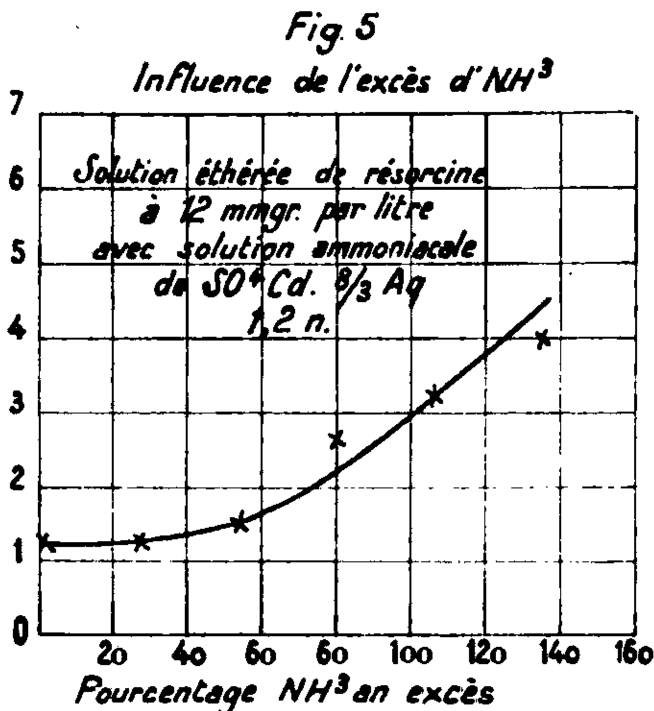
toujours stable et peut évoluer vers des tonalités non caractéristiques. On voit que dans les quatre cas, la sensibilité passe par un maximum, largement étalé pour SO^4Cd. La représentation ne tient pas compte toutefois des temps effectivement nécessaires, mais

elle est suffisamment suggestives car ces temps varient, parfois beaucoup, avec ce que j'appellerai les facteurs secondaires du phénomène :

a) La température du laboratoire, et peut-être la pression atmosphérique. Plus la première est élevée, plus la réaction est rapide, et la seconde pourrait modifier la vitesse d'évaporation de la couche éthérée. L'allure des courbes et le classement des réactifs restent les mêmes cependant.

b) L'origine des substances mises en œuvre et les impuretés qu'elles contiennent.

c) L'excès d'ammoniaque par rapport à la quantité strictement indispensable à la redissolution de l'hydrate. Cet excès*, qui accélère la coloration verte mais retarde la bleue, est toujours nuisible; mais ainsi que l'on s'en rend compte sur la courbe (5), la perturbation qu'il apporte est négligeable tant qu'il n'atteint pas 50 0/0 environ. Cette constatation peut autoriser la préparation rapide du réactif, sans précaution spéciale.



La conclusion qui se dégage de cette étude est fort nette.

La substitution du sulfate de cadmium au chlorure de zinc dans la réaction de Carobbio pour caractériser des traces de résorcine se recommande :

a) *Par la sensibilité huit fois supérieure de ce réactif, qui permet de déceler jusqu'à 0,0008 0/0 de résorcine*, et devient ainsi l'un des plus précieux que l'on connaisse dans ce sens.

b) *Par sa souplesse beaucoup plus grande puisqu'il est aussi sensible dans un très large intervalle de concentrations propres.*

(Institut de Chimie de la Faculté des Sciences
de l'Université de Stamboul).

(*) La *figure* 5 indique le temps d'apparition de l'anneau bleu (en heures) en fonction de la concentration en ammoniaque.

N° 18. — Sur le mécanisme de formation de l'indigo, dans la synthèse de v. Baeyer (1),

par I. TANASESCU et A. GEORGESCU.

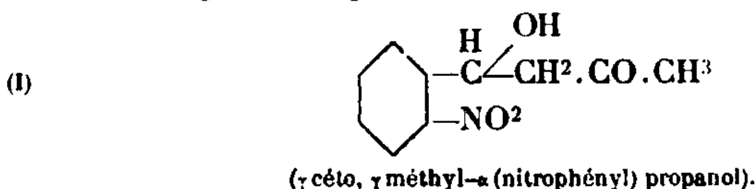
(1.10.1931.)

Dans la synthèse de l'indigo, à partir de γ-céto-γ-méthyl- (2-nitrophényl) propanol ($C^{10}H^{11}O^4N$), nous admettons la formation comme phase intermédiaire du γ-céto-γ-méthyl-α-céto-α- (2-nitrosophényl)-propane ($C^{10}H^9O^3N$).

On a tenté d'isoler cette substance par voie photochimique, à partir de γ-céto-γ-méthyl-α-2-nitrophényl-propanol. On a étudié aussi les produits de condensation de l'o-nitro-benzaldéhyde avec l'acétophénone (γ-céto-γ-phényl-α-2-nitrophényl-propanol et γ-céto-γ-phényl-α-2-nitrophényl-propène) au point de vue photochimique.

Par réduction de ces deux substances on a obtenu l'α-phényl-quinoléine.

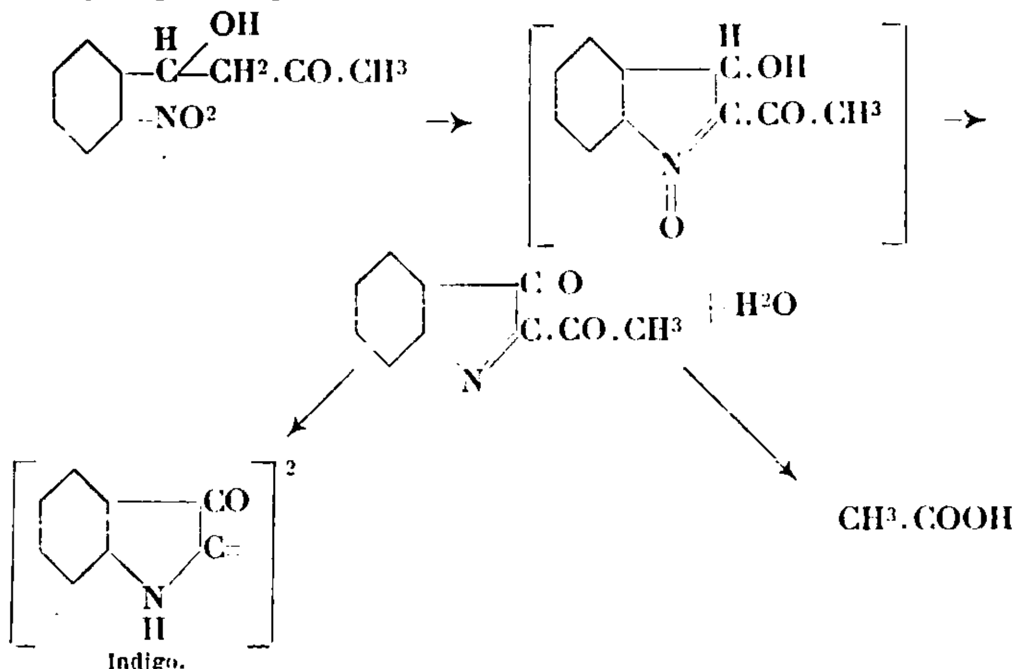
On sait que l'*o*-nitrobenzaldéhyde réagit avec l'acétone en milieu alcalin et engendre le produit d'addition (I) :

(I) 

(γ céto, γ méthyl-α (nitrophényl) propanol).

Cette substance représente une phase intermédiaire importante dans la synthèse de l'indigo, à partir de l'o-nitrobenzaldéhyde et l'acétone.

En ce qui concerne la formation de l'indigo dans cette synthèse, on admet, en général, un mécanisme très compliqué. On suppose la formation, comme phase intermédiaire, de substances de type isatogénique, d'après le schéma suivant :



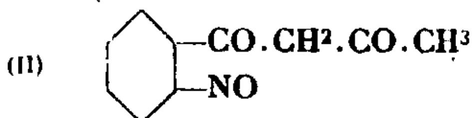
(1) Baeyer et Drewsen, *D. ch. G.*, t. 15, p. 2856 ; *D. ch. G.*, t. 16, p. 2205 ; *Ann.*, t. 284, p. 154.

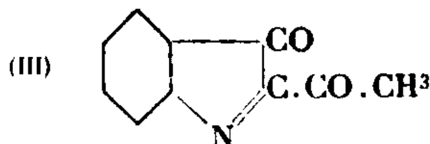
Cette hypothèse est corroborée par le fait que les substances du type isatogénique engendrent très facilement l'indigo.

Quant au mécanisme de formation de l'indigo, dans cette synthèse, nous sommes d'avis qu'il est beaucoup plus simple.

En effet, il est bien établi que les alcalis sont capables de provoquer des oxydations et des réductions concomitantes.

En ce cas, d'après notre avis, (I) sous l'action des alcalis, passerait — au moins comme phase intermédiaire — dans la substance (II) :

(II) 

(III) 

(γ céto γ méthyl-α céto α nitrosophényl-propane)

Mais cette substance contient une fonction nitroso et un méthylène actif en position favorable à la condensation. Cette condensation est d'autant plus facile, qu'on travaille en milieu alcalin. Il se formerait donc la substance (III), qui par hydrolyse mène à l'acide acétique et à l'indigo.

Pour vérifier ce mécanisme, nous avons cherché à synthétiser une substance du type (II) ; mais jusqu'à présent nous n'avons pas réussi. Au cours de ces essais, on a obtenu d'autres substances assez intéressantes, au point de vue de la genèse de l'indigo. Dans ce qui suit nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus.

Dans une série d'essais, nous avons tenté d'obtenir la substance (II) par voie photochimique. En tenant compte de la capacité d'isomérisation, sous l'action de la lumière, des substances *o*-nitrées, nous avons espéré que par simple insolation de la substance (I), dans un solvant neutre, on obtiendrait (II). Mais, à ce qu'il paraît, le processus photochimique dans ce cas, est plus compliqué.

Le comportement photochimique de la substance (I) a été indiqué déjà par Sachs (2). Celui-ci suppose que par l'insolation de la substance (I) on obtiendrait la substance (II), dont la transformation en indigo serait tellement facile, que seulement de petites quantités de NH^3 gazeux suffisent pour cette transformation. Ce comportement chimique serait, en effet, en concordance avec la structure (II) et par là, un point d'appui pour notre hypothèse. L'auteur ne donne pas d'autres renseignements sur cette isomérisation car l'étnde photochimique de cette substance avait été réservée par Ciamician.

Le fait qu'aucune indication n'est plus parue depuis dans la littérature nous force à supposer que les auteurs, en reprenant ces recherches, ont observé que le phénomène n'est pas aussi simple qu'il paraît à première vue.

Dans les investigations faites par nous dans cette direction nous n'avons pas réussi à retrouver les faits exposés par Sachs.

En effet, en insolant une solution benzénique de la substance (I) celle-ci se colore d'abord en vert intense (formation de la fonction

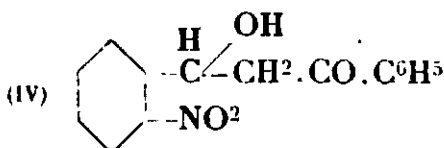
(2) Sachs, *D. ch. G.*, t. 37, p. 3427.

nitroso) et en dépose une très petite quantité de cristaux incolores sur le fond du vase. A cause de la trop petite quantité de substance, on n'a pas pu entreprendre une étude de ces cristaux. Il est certain cependant qu'en présence d'ammoniac, gazeux ou en solution, ces cristaux n'engendrent pas l'indigo comme l'affirme Sachs (*loc. cit.*).

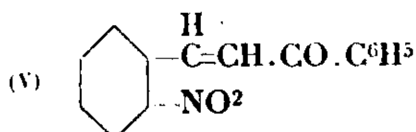
Si l'insolation de la substance (I) se fait dans une solution pyridique, la formation du produit rouge est très rapide. Nous reviendrons sur ce comportement photochimique.

Nous avons benzoylé la substance (I) (voir la partie expérimentale) et nous avons constaté que le produit benzoylé aussi est sensible à la lumière. En effet, sa solution benzénique se colore en vert sous l'action de la lumière et dépose une petite quantité de cristaux incolores. (Des recherches sont en cours.)

En généralisant ces recherches, nous avons étudié le comportement de la substance analogue (IV) :



(γ céto γ phényl-α (*o*. nitrophényl)propanol).



(γ céto γ phényl, α (*o*. nitrophényl)propène).

obtenue par la condensation de l'o-nitrobenzaldéhyde avec l'acétophénone.

Nous avons synthétisé cette substance, inconnue dans la littérature, d'après la méthode de Sachs (3) sous l'action du phosphate trisodique. (Voir partie expérimentale.) C'est une substance incolore, F. 108-109°, et qui, sous l'action des alcalis, engendre immédiatement l'indigo. Son dérivé benzoylé (voir partie expérimentale) est aussi incolore et fond à 152°.

Le comportement photochimique de la substance (IV) et de son dérivé benzoylé est parfaitement analogue à celui de (I) et de son produit benzoylé (voir partie expérimentale).

En ce qui concerne la synthèse de la substance (IV) nous observons qu'elle n'est pas commode si au lieu du phosphate trisodique on emploie les alcalis (soude ou potasse) comme milieu condensant car, dans ce cas, le produit principal de la réaction est le produit de condensation (V) :

(Nous reviendrons dans un mémoire ultérieur sur une synthèse presque quantitative de cette substance (V). Nous observerons ici qu'en partant de (V) on peut aussi engendrer l'indigo mais par une voie différente qu'on exposera ultérieurement).

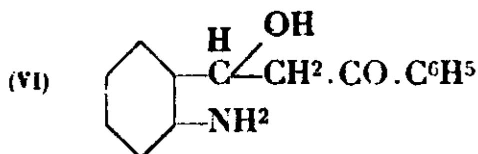
La condensation de l'*o*-nitrobenzaldéhyde avec l'acétophénone, en milieu alcalin, a été effectuée par R. Sorge (4). Cet auteur n'a pas isolé que le produit de condensation (V) avec un P. F. 124° et qu'il décrit comme une substance jaune. En réalité, en répétant les expériences de Sorge, nous avons trouvé, outre le produit (V) (avec la différence qu'il est parfaitement incolore) aussi bien le produit

(3) Sachs, *D. ch. G.*, t. 37, p. 1866.
(4) R. Sorge, *D. ch. G.*, t. 35, p. 1067.

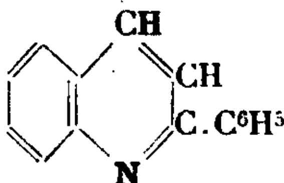
d'addition (IV) qui se sépare par la différence de solubilité dans l'alcool éthylique, (IV) étant plus soluble dans ce solvant.

Nous avons tenté d'obtenir une substance du type (II) aussi par voie purement chimique.

La réduction de (IV) jusqu'à l'amine (VI) :



et la réoxydation de (VI) dans les conditions propres à engendrer les fonctions nitroso et céto, nous a paru réalisable. Mais nous n'avons pas réussi à obtenir l'amine (VI), car (IV) sous l'action de la poudre de zinc, en solution alcoolique diluée, donne naissance à des substances basiques, non homogènes. En ajoutant de l'acide acétique (voir partie expérimentale) on arrive à une substance pure F. 84-85°, et qui a été identifiée avec l'α-phénylquinoléine :



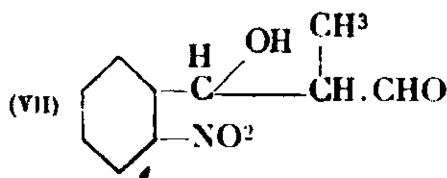
Par une réduction analogue du dérivé benzoylé de (IV) on obtient toujours l'α-phénylquinoléine.

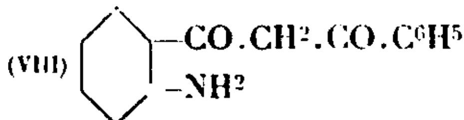
Ce comportement s'accorde avec les observations de Gustav Heller (5) qui, par la réduction, dans des conditions analogues, de l'o-nitro-β-phényl-α-méthyl-aldéhyde lactique (VII) obtient la β-méthylquinoléine.

La réduction des substances du type (IV) pourrait donc être généralisée pour l'obtention des quinoléines substituées.

Nous observons cependant, que par la réduction, dans des conditions analogues, de (I) on n'obtient pas, comme on pourrait s'attendre, l'α-méthylquinoiéine, car il se forme des substances basiques, solides, dont la constitution n'a pas été encore déterminée. (Des recherches sont en cours.)

Dans une série de recherches faites pour obtenir une substance analogue à (II), par la réduction de (IV) jusqu'à l'hydroxylamine et réoxydation ultérieure, on a obtenu une substance fondant à 121° qui, sous l'action des alcalis, n'engendre plus d'indigo. La synthèse et les données analytiques nous autorisent à lui attribuer la formule (VIII).





(5) Gustav Heller, *D. ch. G.*, t. **43**, p. 1917.

Partie expérimentale.

Condensation de l'o-nitrobenzaldéhyde avec l'acétone, γ-céto-γ-méthyl-α-(2-nitrophényl)-propanol (I). — Nous avons reproduit cette substance, d'abord d'après les indications de Baeyer et Drewsen (*D. ch. G.*, t. **15**, p. 2856; *D. ch. G.*, t. **16**, p. 2205).

Quoique les auteurs affirment que le rendement, dans cette synthèse soit quantitatif, en poursuivant exactement les indications données, on n'obtient cependant qu'assez difficilement la substance à l'état de pureté.

Le produit brut de la condensation est une masse visqueuse, rouge, très difficile à recristalliser. Les auteurs ne font aucune mention de ces difficultés. (Probablement étant donné l'intérêt pratique de cette synthèse, on n'a pas insisté suffisamment sur les détails des conditions de synthèse et de recristallisation.)

Nous avons observé que par des recristallisations fractionnées de la masse brute avec de la benzine (portion 100-120°), on peut obtenir beaucoup plus facilement la substance à l'état de pureté.

Beaucoup plus commode est la synthèse de cette substance en appliquant la méthode de Sachs qui emploie le phosphate trisodique comme milieu condensant.

On procède de la manière suivante :

Dans un Berzélius d'environ 500 cm³ on dissout 10 g. d'o-nitrobenzaldéhyde dans 100 cm³ d'acétone. On ajoute à la solution 40 cm³ d'eau et 60 g. de glace en petits morceaux et on maintient la température de 0° en refroidissant le vase avec de la glaee. On agite énergiquement (agitateur mécanique) la solution et on ajoute goutte par goutte une solution de 4 g. de phosphate trisodique dans 20 cm³ d'eau. On continue l'agitation encore trois heures et on laisse ensuite le tout, au repos, à la température ambiante, encore 12 heures. On distille l'excès d'acétone au B.-M., on décante l'eau et la masse brute est recristallisée à l'aide de la benzine. Point de fusion, preuve du mélange, comportement physico-chimique attestant l'identité des substances.

Dérivé benzoylé du γ-céto-γ-méthyl-α-(2-nitrophényl)-propanol. — 1 g. de substance, dissous dans 20 cm³ pyridine, est traité avec 5 g. de chlorure de benzoyle.

On laisse la solution au repos 7 heures. (La solution devient très rouge.) On verse dans 200 cm³ SO^4H^2 10 0/0. On lave avec de l'eau et décante plusieurs fois. Le produit brut, qui est d'abord sous la forme d'une huile assez mobile est laissé sous l'eau 24 h. Après ce laps de temps il s'endurcit. On décante l'eau et on le traite avec de l'alcool à 95 0/0. Il se forme une masse de cristaux qui sont filtrés. On recristallise dans l'alcool à 95 0/0.

Condensation de l'o-nitrobenzaldéhyde avec l'acétophénone, γ-céto-γ-phényl-α-(o-nitrophényl)-propanol (IV). — Dans un Berzélius d'environ 500 cm³ on met 130 g. d'acétophénone, 10 g. d'o-nitrobenzaldéhyde, 70 g. d'alcool éthylique à 95 0/0 et 25 cm³ d'eau. On refroidit avec de la glace et le liquide est fortement agité à l'aide d'un agitateur mécanique.

Pendant qu'on agite, on ajoute goutte par goute une solution de

5 g. de phosphate trisodique dans 25 cm³ d'eau. On continue l'agitation pendant 3 heures.

On distille d'abord l'alcool éthylique et la plus grande partie de l'eau, dans un ballon Würtz, et ensuite l'excès d'acétophénone dans le vide sur le bain-marie. L'élimination de l'acétophénone est absolument nécessaire car sa présence empêche beaucoup la purification ultérieure de la substance. Il reste une masse visqueuse, rouge qui, traitée avec de l'alcool éthylique, à froid, laisse la substance cristalline. On la purifie par recristallisation dans l'alcool éthylique à 95 0/0. La substance pure est recristallisée en aiguilles fines, incolores, qui fondent à 108-109°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1632; CO^{2}, 0gr,3982; $H^{2}O$, 0gr,0723. — Trouvé : C 0/0, 66,54; H 0/0, 4.92. — Calculé pour $C^{15}H^{13}O^{4}N$: C 0/0, 66,42; H 0/0, 4,80. — II. Subst., 0gr,02018; N 0/0, 0cc,998 à 24° sous 731 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,29. — Calculé : 5,16.

Dérivé benzoylé du γ-céto-γ-phényl-α-(o-nitrophényl)-prapanol. — 2 g. de substance sont dissous dans 20 cm³ de pyridine. On y ajoute 1g,5 de chlorure de benzoyle. On agite un peu et on laisse au repos 6 heures. Après ce laps de temps, on verse le tout dans 100 cm³ d'acide sulfurique dilué (10 0/0), on agite fortement et on filtre. Le produit brut est lavé avec de l'alcool éthylique à 95 0/0, à froid. On recristallise ensuite la substance dans le benzène. Par refroidissement, il se dépose des cristaux aciculaires fondant à 152°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1514; CO^{2}, 0gr,3872 ; $H^{2}O$, 0gr,0648. — Trouvé : C 0/0, 69,75; H 0/0, 4,75. — Calculé pour $C^{22}H^{17}O^{5}N$: C 0/0, 70,40; H 0/0, 4,53. — II. Subst., 0gr,02961 ; N 0/0, 1cc,024 à 24° sous 740 mm. — Trouvé : N 0/0, 3,76. — Calculé : 3,73.

Réduction du γ-céto-γ-phényl-α-(o-nitrophényl)-propanol (IV). — A une solution d'un gramme de substance dans 10 cm³ d'alcool éthylique à 95 0/0 on ajoute 20 cm³ d'acide acétique glacial et 1g,5 de zinc en poudre. On chauffe au B.-M. (avec réfrigérant) 3-4 heures. On filtre. On ajoute au liquide filtré 100 cm³ de HONa à 30 0/0. On agite et on laisse ensuite au repos 1 heure. Le précipité, filtré, est lavé avec beaucoup d'eau. Le produit brut est dissous dans une petite quantité d'alcool à 95 0/0 (à l'ébullition) et filtré. A cette solution alcoolique on ajoute 7-8 fois sa quantité d'eau. La solution prend un aspect laiteux, dont à la longue (1-2 jours) de longues aiguilles se déposent qui fondent à 84-85° (α-phénylquinoléine).

Analyse. — 1. Subst., 0gr,1417 ; CO^{2}, 0gr,4556 ; $H^{2}O$, 0gr,0676. — Trouvé : C 0/0, 87,69; H 0/0, 5,30. —Calculé pour $C^{15}H^{11}N$: C 0/0, 87,81 : II 0/0 5,36. — II. Subst., 0gr,01551 ; N 0/0, 0cc,998 à 24° sous 712 mm, — Trouvé : N 0/0, 6,71. — Calculé : 6.83.

Réduction du dérivé benzoylé du γ-céto-γ-phényl-α-o-(nitrophényl)-propanol. — On procède de la même manière et on obtient toujours l'α-phénylquinoléine.

Réduction et oxydation ultérieure du γ-céto-γ-phényl-α-(o-nitrophényl)-propanol. — A une solution de 2 g. de substance, dans 25 cm³ d'alcool éthylique à 95 0/0, on ajoute 3 cm³ d'acide acétique

glacial. On refroidit la solution à 0°, et ajoute par petites quantités 1 g. de zinc en poudre. On ajoute ensuite 50 g. d'eau et 100 cm³ d'une solution de Cl^3Fe à 10 0/0.

On entraîne ensuite le liquide à la vapeur d'eau. Ou n'observe pas la formation d'un dérivé nitrosé, mais dans le vase où a barboté la vapeur d'eau, on observe la formation d'une petite quantité de cristaux qui fondent à 121° et qui avec les alcalis n'engendrent plus l'indigo. Nous le tenons pour le γ-céto-γ-phényl-α-céto-α-(*o*-nitrophényl)-propane.

Analyse. — Subst., 0gr,01826; N 0/0, 0cc,898 à 24° sous 740 mm. — Trouvé: N 0/0, 5,31. — Calculé : 5,20.

Comportement photochimique du γ-céto-γ-méthyl-α(2-nitrophényl)-propanol. — Le comportement photochimique de cette substance varie avec la nature du dissolvant et même avec le degré de pureté. Dans ce qui suit nous montrerons une série d'essais faits dans cette direction.

1 g. de substance dissoute dans 10 cm³ de pyridine fut insolée environ 2 semaines. La solution prend une coloration rouge intense. Après ce laps de temps on verse cette solution rouge dans 100 cm³ de SO^4H^2 à 10 0/0. Il précipite une substance rouge, visqueuse, qui se dissout dans le benzène (environ 100 cm³). On ajoute de la benzine (200 cm³, portion 100-120°) et on évapore à froid, à l'aide d'un courant d'air. Une substance rouge précipite, floconneuse, qu'on filtre. Nous avons observé que dans la dernière portion en frottant les parois du vase avec une baguette en verre, il apparaît une intense coloration bleu (indigo ?).

La substance rouge, qu'on a filtré, fond environ à 170°. Elle est soluble dans l'alcool éthylique et précipite si on ajoute de l'eau.

Si l'insolation se fait dans une solution alcoolique, il apparaît toujours une intense coloration rouge mais, en diluant avec de l'eau et en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il précipite une substance jaune brun qui fond approximativement à 150° avec préalable ramollissement.

Très intéressant est ce comportement photochimique dans une solution benzénique (1 g. pour 10 cm³) à laquelle on ajoute 200 cm³ de benzine (100-120°). Dans ce cas, par l'insolation il se dépose sur les parois du vase une huile rouge brun, imprégnée de cristaux. La masse brute extraite avec du benzène, à chaud, se colore intensément en vert émeraude et par évaporation à froid, dépose une substance blanche.

Enfin, nous avons constaté dans plusieurs cas, surtout lorsque la substance initiale n'était pas parfaitement purifiée ou qu'elle était altérée par un long séjour au contact de l'atmosphère, mais à l'abri de la lumière, que par insolation apparaît des quantités appréciables d'indigo.

Les dérivés benzoylés correspondants ont un comportement analogue.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 19. — Contribution au dosage du manganèse dans les produits ferreux; par M. L. MALAPRADE.

(26.10.1931.)

On ne peut pas introduire d'acide métaphosphorique dans une solution de sels manganeux à oxyder par le persulfate d'ammonium, quand cette solution renferme trop de sels ferriques (Cas des solutions d'attaque d'aciers où Mn $<$ 1 0/0). On peut employer alors l'acide orthophosphorique.

On peut titrer l'acide permanganique formé par l'eau oxygénée; mais il se forme un peu d'orthophosphate manganique au cours du titrage; on doit donc mettre un léger excès d'eau oxygénée, et titrer en retour avec une solution étalon de permanganate.

On vérifie que les sels manganiques réagissent sur l'eau oxygénée suivant le schéma : $Mn^2O^3 + H^2O^2 \rightarrow 2MnO + O^2 + H^2O$.

Le principe de la plupart des méthodes de dosage du manganèse dans les produits sidérurgiques réside dans l'oxydation du manganèse à l'état d'acide permanganique, que l'on titre ensuite par un réducteur approprié.

La transformation complète du manganèse en acide permanganique devient d'autant plus délicate que la quantité de manganèse à oxyder est plus importante, par suite de la réaction secondaire des ions MnO^{4-} sur les ions Mn^{++} non encore oxydés. Aussi s'est-on contenté autrefois de n'oxyder que des prises de métal ne renfermant que très peu de manganèse (pas plus de 2 mgr.; le seul réducteur suffisamment dilué pour permettre une lecture appréciable au titrage, tout en donnant un virage net, est alors l'acide arsénieux. Mais l'acide arsénieux ne réduit pas les ions MnO^{4-} à un stade bien défini (Mn^{++} par exemple), et les résultats obtenus ne sont reproductibles qu'au prix d'une limitation assez étroite des conditions expérimentales.

On a cherché à augmenter la quantité de manganèse oxydable en acide permanganique, afin de pouvoir employer des réducteurs tels que le sulfate ferreux, l'acide oxalique, l'eau oxygénée, qui réduisent complètement l'acide permanganique en sels manganeux, dans des limites expérimentales très larges.

L'emploi comme oxydant du persulfate d'ammonium en présence d'ions Ag^+ (nitrate ou sulfate) catalysant la réaction, est connu depuis longtemps.

Eder (1), Mathevet (2), Bertiaux (3), ont proposé l'addition d'acide orthophosphorique à la solution à oxyder; M. A Travers (4) ajoute de l'acide métaphosphoriqne, ou de l'acide fluorhydrique. C'est d'ailleurs cet auteur qui a dégagé le rôle de ces acides : Tous

(1) A. Eder et H. Eder. *Ann. Chim. anal.*, 1923, t. 5, p. 133.
(2) Mathevet, *Ann. Chim anal.*, 1923, t. 5, p. 99.
(3) Bertiaux, *Bull. Soc. Chim.*. 1924 [4], t. 35, p. 1335.
(4) A. Travers. *Bull. Soc. Chim.*, 1925 [4], t. 37, p. 456, et *Ann. Chimie*, 1926 [10], t. 6, p. 56.

sont capables de donner des sels manganiques stables, *solubles*, et la réaction secondaire de l'ion MnO^{4-} sur l'ion Mn^{++} non encore oxydé, au lieu de conduire à du bioxyde de manganèse précipité, ultérieurement inoxydable, donne un sel manganique soluble, qu'un excès de persulfate d'ammonium oxyde quantitativement en acide permanganique. M. Travers recommande l'emploi de l'acide métaphosphorique, de beaucoup le plus efficace, pour oxyder des quantités importantes de manganèse de l'ordre de 20 à 30 mg., et même plus, dans 100 cm³ de solution.

Nous employons couramment ce procédé pour doser le manganèse soit dans des solutions de sels manganeux, soit dans des produits ferreux, où la proportion de manganèse, par rapport au fer, est assez importante. Nous titrons toujours l'acide permanganique avec une solution d'eau oxygénée, qui est étalonnée au moment du dosage avec une solution de permanganate de potassium, telle que 1 cm³ $\rightarrow$ 1^{mg},00 de manganèse.

Le virage du rose pâle à l'incolore, avec une solution d'eau oxygénée telle que 1 cm³ corresponde à peu près à 1 mg. de manganèse, est net à une goutte (0$^{cm^3}$,05) près. On peut donc titrer ainsi 5 à 10 mg. de manganèse avec une erreur relative ne dépassant pas 1 0/0.

En essayant d'étendre cette méthode à des aciers ordinaires contenant de 0,2 à 1 0/0 de manganèse, nous avons rencontré des difficultés. Dans le cas d'un acier à 0,5 0/0 de manganèse, par exemple, il faut, pour avoir une lecture de titrage comprise entre 5 et 10 cm³ d'eau oxygénée, opérer sur une prise de 1 à 2 g. Nous avons constaté que l'emploi de l'acide phosphorique devient alors impossible. Dès que la teneur en fer de la solution devient de l'ordre de 1 g. dans 100 cm³ environ, l'acide métaphosphorique, ainsi d'ailleurs que l'acide pyrophosphorique, donnent avec le fer un abondant précipité blanc (5), même en milieu acide à 7 0/0 en volume d'acide sulfurique concentré. Ce précipité n'empêche pas l'oxydation (vraisemblablement incomplète) du manganèse, mais il rend impossible le titrage de l'acide permanganique.

Nous avons réussi à empêcher la formation de ce précipité en ajoutant à la solution une quantité suffisante d'acide orthophosphorique, *avant l'introduction de l'acide métaphosphorique*.

L'action protectrice de cet acide est due au caractère bien connu de « complexe » que possèdent les solutions orthophosphoriques d'ions Fe^{+++}.

L'addition d'acide orthophosphorique a de plus l'avantage de rendre à froid (6) la solution ferrique parfaitement incolore (7), ce qui est nécessaire à la netteté du virage pour le dosage de l'acide permanganique.

(5) Nous n'avons pas recherché la composition exacte de ce précipité : nous supposons que c'est un « métaphosphate ferrique ».

(6) A chaud, la teinte jaunâtre des sels ferriques réapparait.

(7) Sauf dans le cas, signalé plus loin, de trop grandes concentrations en fer et en acide orthophosphorique.

Quantité minima d'acide orthophosphorique nécessaire pour empêcher la précipitation de « métaphosphate ferrique ».

Solutions :

Nitrate ferrique : 1cm³ = 50 mg. Fe. Préparée par attaque de fer électrolytique par l'acide nitrique.

Acide orthophosphorique $d = 1{,}7$, à 85 0/0 environ de PO^4H^3.

Nous avons préparé des mélanges de composition :

$$\left\{\begin{array}{l}(100 - n)\ cm^3\ H^2O \\ n\ cm^3\ (NO^3)^3\ Fe \\ 10\ cm^3\ SO^4H^2\ conc. \\ P\ cm^3\ de\ PO^4H^2\end{array}\right\}$$

à chaque mélange, porté à 60°, nous avons ajouté de 1 à 2 g. d'acide métaphosphorique fraîchement broyé :

n	Poids de fer dans l'essai (en g.)	P	Observations
10	0,500	0	Ppté blanc
—	—	3	—
—	—	5	—
—	—	7	Pas de ppté
20	1	6	Ppté blanc
—	—	10	Pas de ppté
40	2	10	Faible ppté
40	—	15	Pas de ppté
100	5	20	Pas de ppté

Il faut donc, même dans le cas de 1 g. de fer, ajouter une quantité notable d'acide orthophosphorique, si l'on veut oxyder le manganèse en milieu métaphosphorique. Or, cette quantité d'acide orthophosphorique suffit largement à assurer la formation de sel manganique, et l'acide métaphosphorique devient alors inutile. C'est pourquoi nous préconisons :

1° Dans le cas où la proportion de manganèse par rapport au fer est assez forte (sels ou minerais de manganèse, ferromanganèses riches), l'oxydation en milieu métaphosphorique.

2° Dans le cas où le manganèse sera présent dans la proportion de 3 à 10 mg. pour au moins 1 g. de fer, l'oxydation en milieu orthophosphorique.

Oxydation du manganèse à l'état permanganique, et titrage de l'acide permanganique par l'eau oxygénée en milieu orthophosphorique.

L'oxydation de 4 à 10 mg. de manganèse en milieu orthophosphorique a déjà été étudiée (8), et ne présente pas de difficultés particulières. Nous suivons en tous points le mode opératoire décrit par M. Travers pour l'oxydation en milieu métaphosphorique. C'est au cours du titrage de la solution permanganique par l'eau oxygénée que de sérieuses difficultés peuvent survenir, quand on

(8) Voir A. Travers (*loc. cit.*) et Bertiaux (*loc. cit.*). Le mode opératoire que nous suivons n'est pas identique à celui de M. Bertiaux.

met trop d'acide orthophosphorique, ou quand la solution renferme trop de fer.

Nous avons en effet constaté que :

a) A partir d'une certaine concentration en acide orthophosphorique, les ions Mn^{++}, provenant de la réduction des ions MnO^{4-} par l'eau oxygénée, réagissent sur les ions MnO^{4-} non encore réduits pour donner de l'orthophosphate manganique, ce qui ôte toute netteté au virage final.

b) Une quantité suffisante d'acide orthophosphorique, ajoutée à une solution ferrique assez concentrée, donne à cette solution une teinte rouge violacée, analogue à celle des sels manganiques, *mais qui ne disparaît pas par addition d'eau oxygénée même en gros excès.*

Nous allons étudier successivement ces deux causes d'erreur.

Titrage de l'acide permanganique par l'eau oxygénée en milieu orthophosphorique. Action de l'eau oxygénée sur les sels manganiques.

Quand on titre 10 à 20 cm³ d'une solution de MnO^4K, telle que 1 cm³ contienne 1 mg. de Mn (c'est-à-dire 2g,877 de MnO^4K au litre), étendus à 100 cm³, en milieu à 10 0/0 en volume d'acide sulfurique concentré, par une solution à peu près équivalente d'eau oxygénée, on apprécie le virage à une goutte près. Le virage devient de moins en moins net quand on ajoute à la solution à titrer des quantités croissantes d'acide orthophosphorique :

Titrage de { 20 cm³,0 de MnO^4K + 50 cm³,0 H^2O + 7 cm³ SO^4H^2 conc. + *n* cm³ PO^4H^3 $d = 1{,}7$ } par H^2O^2.

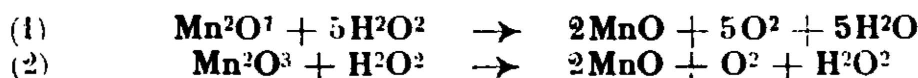
n	Volume de H^2O^2	Virage
0	10,7	
5	10,7	
10	10,6	
20	10,5	virage difficile
20	10,5	à observer.

Ceci est dû à la formation d'orthophosphate manganique de pouvoir colorant beaucoup plus faible, à poids égal de Mn, que celui de l'acide permanganique.

Nous avons alors vérifié :

1° Que l'on peut avoir un virage net, en introduisant, à la fin du titrage, un léger excès (0cm³,3 à 0cm³,5) d'eau oxygénée, que l'on titre en retour avec la solution permanganique étalon ;

2° Que l'eau oxygénée réagit sur le sel manganique comme sur l'acide permanganique, c'est-à-dire à raison de 1 molécule H^2O^2 par atome d'oxygène « actif » de l'oxydant :



(1) $$Mn^2O^7 + 5H^2O^2 \rightarrow 2MnO + 5O^2 + 5H^2O$$

(2) $$Mn^2O^3 + H^2O^2 \rightarrow 2MnO + O^2 + H^2O^2$$

C'est nécessaire et suffisant pour que la lecture en eau oxygénée ne dépende pas de la quantité de sel manganique formée au cours du titrage, la formation de sel manganique à partir d'ions MnO^{4-} et Mn^{++} ayant lieu sans gain ni perte d'oxygène « actif ».

Nous avons préparé une solution *orthophosphorique de phosphate manganique*, par action de PO^4H^3 sur F^3Mn, d'après les indications de M. Travers (9). Nous avons dosé dans la solution le manganèse total par le procédé classique, et le manganèse manganique par iodométrie.

La solution contenait par litre :

1,756........ 10^{-2} ion g. Mn^{+++}
0,144........ 10^{-2} ion g. Mn^{++}

Nous avons titré : { 20 cm^3,0 de cette solution; 50 cm^3 H^2O; 7 cm^3 SO^4H^2 }

par de l'eau oxygénée à froid. Quand la solution paraissait décolorée, nous avons ajouté encore 0^{cm^3},5 d'eau oxygénée, puis nous avons titré l'excès d'eau oxygénée par une solution de MnO^4K à 2^{gr},877 par litre.

Un étalonnage direct en milieu sulfurique avait donné l'équivavalence : 20 cm^3 MnO^4K ⟶ 10^{cm^3},7 H^2O^2 :

cm^3 H^2O^2	cm^3 MnO^4K en retour	cm^3 H^2O^2 effectifs
2,5	0,8	2,07
2,3	0,5	2,03

soit 2^{cm^3},05 en moyenne.

Le nombre de molécules d'eau oxygénée entrant en réaction avec 1 litre de la solution manganique est donc de :

$$\frac{5 \times 2,877 \times 20 \times 2,05 \times 1000}{(MnO^4K) \times 2 \times 1000 \times 10,7 \times 20} = 0,872.10^{-2}$$

La quantité calculée d'après l'équation de réaction (2) est : $\frac{1,756.10^{-2}}{2} = 0,878.10^{-2}$.

Nous avons ensuite opéré avec une solution sulfurique de sulfate manganique, plus concentrée, préparée d'après Lepierre (10).

Concentration en Mn^{+++}, par iodométrie :

20^{cm^3},0 de sulfate manganique ⟶ { 10^{cm^3},2 ; 10^{cm^3},2 } $S^2O^3Na^2$ 0,0922 *n*.

1 litre de solution contient donc 0,047 ion gr. Mn^{+++}. On titre cette solution par H^2O^2, avec retour au MnO^4K, comme la précédente.

10^{cm^3},0 de MnO^4K à 2^{gr},877/litre ⟶ 15^{cm^3},4 de H^2O^2.

Vol. de solution manganique	Volume de H^2O^2	MnO^4K en retour	Vol. effect. de H^2O^2
20 cm^3 (+ 40 cm^3 H^2O)	16,05	0,25	15,67
20 cm^3 (+ 40 cm^3 SO^4H^2 1/10	16,55	0,50	15,78

(9) A. Travers, *Bull. Soc. Chim.*, 1925 [4], t. 37, p. 461.
(10) Lepierre, *Bull. Soc. Chim.*, 1895 [3], t. 13. p. 596.

On en déduit que le nombre de molécules de H^2O^2 réagissant sur 1 litre de solution manganique est de 0,0232. Le nombre calculé d'après l'équation de réaction (2) est : $\frac{0,047}{2} = 0,0235$.

L'équation :



$$(2) \qquad Mn^2O^3 + H^2O^2 \longrightarrow 2MnO + H^2O + O^2$$

représente donc bien l'action de l'eau oxygénée sur les sels manganiques en milieu orthophosphorique ou sulfurique.

La formation de sels manganiques au cours du titrage de l'acide permanganique, en milieu orthophosphorique, par l'eau oxygénée, n'aura donc aucune influence sur la quantité d'eau oxygénée employée.

Il suffira, pour avoir un virage net, d'ajouter à la solution permanganique décolorée $0^{cm3},3$ à $0^{cm3},5$ d'eau oxygénée, puis de titrer aussitôt l'excès d'eau oxygénée par la solution type de MnO^4K. Les résultats ainsi obtenus sont fidèles à 1 0/0 près.

Dosage du MnO^4K par H^2O^2.

a) En milieu à 10 0/0 en volume de SO^4H^2. Virage direct.

cm³ MnO^4K	cm³ H^2O^2	cm³ H^2O^2 pour 10 cm³ MnO^4K
5,9	5,6	9,50
11,4	10,8	9,50
17,7	16,85	9,53

b) En milieu orthosphosphorique. Virage en retour.

Milieu : 100 cm³ H^2O + 7 cm³ SO^4H^2 + 20 cm³ PO^4H^3 $d = 1,7$

cm³ MnO^4K	cm³ H^2O^2	cm³ MnO^4K en retour	cm³ H^2O^2 pour 10 cm³ MnO^4K
12,0	11,7	0,3	9,50
7,5	7,35	0,3	9,42
18,1	17,45	0,25	9,53
7,8	7,65	0,3	9,47

Action colorante de l'acide orthophosphorique sur les solutions concentrées de sels ferriques (nitrate ou sulfate).

En essayant de doser en milieu orthophosphorique le manganèse sur une prise de 5 g. d'acier, nous n'avons pu obtenir le virage en titrant l'acide permanganique formé par l'eau oxygénée : la solution conservait vers la fin du titrage une teinte rouge violacée, analogue à celle des sels manganiques, *mais qui persistait indéfiniment, même en présence d'un gros excès d'eau oxygénée.* Nous avons ultérieurement obtenu cette même teinte, en versant simplement de l'acide orthophosphorique sirupeux dans une solution de sulfate ou de nitrate ferrique.

Du fer électrolytique, attaqué par NO^3H, ou attaqué par SO^4H^2 puis *oxydé par H^2O^2 en excès*, et amené à la concentration de 5 g. de fer dans 100 cm³ de solution, donne, quand on verse 15 à

20 cm³ d'acide orthophosphorique $d = 1,7$ dans 100 cm³ de solution, cette même teinte violette, qu'une addition de plusieurs cm³ d'eau oxygénée à 12 volumes ne fait pas disparaître.

Nous avons obtenu cette même teinte en remplaçant le fer électrolytique par de l'alun de fer et d'ammonium en solution sulfurique.

Le fer électrolytique et l'alun ne sont pas exempts de manganèse. Nous avons pu estimer colorimétriqnement leur teneur en cet élément : 5 g. de fer électrolytique en renferment environ 0mg,3 ; et 30 g. d'alun ferrique en renferment environ 0mg,6.

Il est cependant difficile d'attribuer cette teinte à des sels manganiques, d'abord parce qu'il est peu vraisemblable qu'ils aient pu se former au cours de la préparation de nos solutions, ensuite, parce que des solutions de sels manganiques, soumises à tous les traitements auxquels ont pu être soumises les solutions ferriques, ont toujours été décolorées instantanément par un excès d'eau oxygénée (11).

Nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de ce phénomène. Nous nous sommes contentés de déterminer à partir de quelles concentrations il devient gênant pour le dosage du manganèse :

La teinte fixe violette est inappréciable, tant qu'on ne met pas, dans 100 cm³ de solution, plus de 2 g. de fer, et 5 à 10 cm³ de PO^4H^3 $d = 1,7$.

Mode opératoire proposé pour le dosage du manganèse dans les aciers (par titrage de MnO^4K par H^2O^2).

Il découle des observations qui précèdent :

a) *Attaque et oxydation.* — La prise d'essai ne devra pas contenir plus de 2 g. de fer. Pour un acier ordinaire, attaque par le minimum nécessaire d'acide nitrique ; diluer après attaque, chasser les vapeurs nitreuses par ébullition, filtrer s'il y a lieu pour séparer le graphite, compléter à 100 cm³ environ, ajouter 7 cm³ d'acide sulfurique à 66° Bé, 5 à 7 cm³ d'acide orthophosphorique sirupeux ($d = 1,7$), un petit cristal de nitrate d'argent, puis vers 60-80°, du persulfate d'ammonium solide en quantité suffisante (12). On laisse bouilir deux à trois minutes pour décomposer l'excès de persulfate d'ammonium, en arrêtant le chauffage dès que le dégagement gazeux baisse notablement. On refroidit ensuite la solution, et on la titre.

Après une oxydation totale en acide permanganique, la solution doit avoir, à froid, une teinte violette caractéristique. Il ne faut pas trop prêter d'attention à la coloration de la solution bouillante,

(11) Les sels manganeux solides sont roses. Nous avons jugé nécessaire de vérifier qu'en solution même assez concentrée, ils ne sont pas colorés par PO^4H^3.

(12) Nous renvoyons, pour l'oxydation par le persulfate d'ammonium en milieu acide, à l'étude très détaillée de M. Travers (*loc. cit.*). On y verra en particulier qne des quantités trop fortes d'acide ou de persulfate conduisent à une oxydation incomplète, ou même nulle.

qui est troublée par la teinte jaune due aux sels ferriques, teinte que l'acide orthophosphorique ne fait disparaître qu'à froid.

b) *Titrage de la solution permanganique.* — On disposera de deux solutions : Une solution étalon à 2g,877 de MnO^4K par litre, c'est-à-dire telle que 1 $cm^3 = 1$ mg. Mn, et une solution à peu près équivalente d'eau oxygénée.

On titrera d'abord l'eau oxygénée par le permanganate, par la méthode courante. On aura ainsi l'équivalence de l'eau oxygénée en manganèse.

Ensuite, on fera couler la solution d'eau oxygénée (contenue dans une burette), dans l'essai à titrer, jusqu'à ce qu'il paraisse décoloré. On y versera alors encore environ 0^{cm^3},5 d'eau oxygénée, et on y titrera l'excès d'eau oxygénée par la solution étalon de permanganate, jusqu'à ce qu'une goutte de permanganate donne à la solution une teinte rose *stable pendant au moins une minute* (13). On déduira évidemment du volume de permanganate employé la goutte ayant servi à colorer la solution.

Le titre d'une solution d'eau oxygénée baisse assez rapidement, il faut donc le déterminer avant chaque série de dosages. C'est l'inconvénient de ce réducteur.

Nous avons appliqué cette méthode au dosage du manganèse dans quatre fers et aciers du Bureau of Standards de Washington sur des prises d'essai de 1 gr., 00.

	Mn 0/0	
Désignation du métal	B. of St.	Trouvé
Acier 11 b	0,438	0.442-0,449
— 8 b	0,390	0,405-0-400
Fer C n° 5 C	0,806	0,801-0,813
Fer B n° 4 B..............	1,01	1,025-1,035

(Faculté des Sciences de Nancy. Laboratoire de M. Travers).

N° 20. — Sur quelques propriétés physiques du soufre mou; par J. J. TRILLAT et H. FORESTIER.

(1.11.1931.)

Dans ce travail, on a étudié comparativement les propriétés optiques, mécaniques et structurales de fils de soufre mou étirés au maximum. On a trouvé que, par étirement, le soufre mou cristallise en s'orientant dans le sens de la traction; ceci peut être suivi d'une façon très nette sur les diagrammes de rayons X; la résistance mécanique d'un fil ainsi étiré est considérable (de l'ordre de celle des métaux); elle diminue progressivement à mesure que le fil veillit, et l'on peut voir, grâce aux rayons X, que ceci est dû à une recristallisation non orientée en soufre orthorhombique.

On a cherché également à étudier cette structure fibreuse comparativement à celle du soufre orthorhombique et monoclinique.

(13) La teinte rose disparait à la longue, par suite de la réaction de la goutte de MnO^4K sur les sels manganeux avec formation de sels manganiques. Cette réaction est ici suffisamment lente, étant donnée la faible concentration en MnO^4K, pour ne pas troubler le *titrage en retour*.

On sait que le soufre mou s'obtient en coulant dans l'eau froide du soufre fondu à une température supérieure à 230° (au-dessous de cette température, on obtiendrait du soufre vitreux). Cette variété de soufre a été considérée, tantôt comme un liquide à grands frottements internes, tantôt comme un mélange de plusieurs variétés allotropiques de soufre amorphe (1); ce corps évolue d'ailleurs assez rapidement et il reprend l'état cristallin au bout d'un temps, variable suivant les conditions de préparation, mais qui n'excède pas deux à trois jours (2). Cette évolution peut être accélérée par la présence de divers corps tels que le sulfure de carbone, l'ammoniaque, l'alcool éthylique, le brome (1) (3); nous avons pu également augmenter sa vitesse de transformation en coulant le soufre dans une solution de chlorure de sodium.

Nous avons constaté que le soufre mou pouvait s'étirer et conserver un allongement permanent très important, de l'ordre de 800 à 1000 0/0, sous l'action d'une traction rapide (effectuée en une seconde environ). Dans cet état, le fil de soufre a perdu une partie de sa transparence initiale et presque toute son élasticité; mais, tout en conservant une grande souplesse, il offre alors une résistance à la traction beaucoup plus élevée qu'avant étirement. Il a pris l'aspect d'une fibre.

Il était intéressant de chercher à élucider la nature de cette transformation, dont on retrouve un exemple de même genre dans le caoutchouc étiré rapidement et refroidi (caoutchouc de Feuchter) et les fils ou films de cellulose étirée (4). En effet, les nombreuses recherches effectuées sur le caoutchouc et la cellulose étirée, qui donnent des structures cristallines orientées, présentent encore des points obscurs, dûs notamment à ce que l'on ne sait pas complètement ce que sont la cellulose et le caoutchouc. Les ingénieuses hypothèses de Mark, fondées sur l'accollement de chaînes de valences principales, expliquent en partie les résultats obtenus, mais ne suffisent pas à déterminer le mécanisme de cette apparition de cristaux orientés. Dans le cas du soufre, au contraire, on se trouve en face d'un corps simple, bien défini, ce qui permettra peut-être de tirer de cette étude quelques renseignements supplémentaires.

Préparation et propriétés des fils de soufre étirés. — Le soufre que nous avons utilisé, après recristallisation dans le sulfure de carbone, était soumis à une ébullition prolongée de deux à trois heures, suivie de plusieurs fusions et solidifications successives pour éliminer toute trace de gaz ou vapeurs étrangers; en particulier le sulfure de carbone, dont une trace suffit à provoquer la transformation rapide du soufre mou en soufre cristallisé.

Le produit obtenu était ensuite chauffé jusqu'à 400°, puis coulé dans un filet d'eau à 15°; nous l'obtenions ainsi sous forme de fils de 0mm,5 de diamètre environ, qui étaient étirés aussitôt.

(1) Kastle et Kelley, *Am. Chem. J.*, 1904. t. **32**, p. 484.
(2) Bussy, *C. R.*, 1896, t. **123**, p. 305. — Malus, *C. R.*, 1900, t. **135**, p. 1708.
(3) Smith et Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1905, t. **27**, p. 797.
(4) J. J. Trillat, *Journ. de Physique*, 1929, p. 370 et *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1246.

Le soufre mou non étiré est transparent, plastique, et il ne présente aucune résistance à la traction ; au contraire, le fil étiré est opaque et il présente une grande résistance, tout en conservant une souplesse telle que l'on peut faire des nœuds avec le fil sans le casser.

La résistance à la rupture du fil non étiré est inférieure à 70 g. par mm^2 (pour un fil fraîchement préparé); celle du fil qui a subi un allongement permanent oscille entre 9 et 10 kgs par mm^2, ia durée de la mise en charge étaut de 30 secondes. Ces chiffres sont voisins de ceux donnés par les métaux légers tels que l'aluminium ; un phénomène analogue a d'ailleurs été signalé pour le caoutchouc, la cellulose et la gélatine étirée (5).

On voit par ces résultats, combien l'étirage est susceptible d'amener des modifications considérables dans les propriétés mécaniques de cette variété de soufre, puisque l'on part d'un corps qui n'a sensiblement aucune résistance pour aboutir à un corps qui a une résistance voisine de celle d'un métal.

Si l'on suit les variations de propriétés mécaniques en fonction du temps, on observe des changements profonds : Le soufre non étiré se transforme en quelques jours en soufre microcristallin d'aspect analogue au soufre en canon, il est devenu très fragile et a perdu toute plasticité; le fil de soufre étiré voit sa résistance mécanique diminuer après quelques heures; au bout de quinze jours elle est devenue identique à celle du soufre non étiré après évolution. Si l'on parvenait à arrêter ce phénomène de vieillissement, il est évident que les fils étirés, à haute résistance, pourraient présenter de l'intérêt dans certaines applications, mais jusqu'à présent, nous ne sommes pas arrivés à les stabiliser.

Étude optique. — L'examen de ces fils au microscope polarisant montre qu'avant étirement le soufre est amorphe; au contraire le fil étiré présente une forte biréfringence et il a le caractère d'une fibre parallèle à la direction de la traction subie.

L'examen microscopique en lumière directe de la cassure d'un fil étiré permet de voir que ce fil est composé de fibrilles rectilignes orientées suivant l'axe du fil. Il présente un aspect analogue à celui que l'on obtient avec le caoutchouc étiré (6) et avec le lin ou la ramie sous tension (7).

Structure aux rayons X (8). — L'étude de la structure aux rayons X va nous permettre d'aller plus loin dans cette voie.

Les diagrammes X obtenus en utilisant les raies K du cuivre (20 MA, 30 Kv, pose : 6 heures — Film plan) présentent les caractéristiques des diagrammes de fibre et montrent des strates hyperboliques (Schichtlinien) accentuées, avec une ligne équatoriale

(5) K. H. MEYER et H. MARK, *Aufbau der Hochpolymeren organischer Naturstoffe*, p. 202; *Akad. Verlags*, Leipzig, 1930.
(6) *Idem* (5), p. 193. Tab. XVII.
(7) G. CHAUDRON et Mlle BOSSUYT, *C. R.*. 1931, t. **192**.
(8) Voir aussi J. J. TRILLAT et H. FORESTIER, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 559,

perpendiculaire à l'axe du fil (*fig.* 1, 2, 3 Planche I et 6, Planche II). Ces diagrammes sont d'une grande netteté, et indiquent, d'une part, que le soufre n'est plus amorphe, d'autre part, qu'il existe une orientation privilégiée des plans réticulaires suivant l'axe de la fibre, analogue à celle que l'on observe par exemple pour les fils métalliques étirés, les fibres cellulosiques ou le caoutchouc étiré.

La mesure des distances entre les diverses strates hyberboliques (9) donne pour la valeur de la période d'identité suivant l'axe de la fibre : 9,3 Å. Cette valeur diffère notablement de celles trouvées pour les trois paramètres du soufre orthorhombique, égales respectivement à $a = 10{,}61$, $b = 12{,}87$, $c = 24{,}56$ Å (10).

Une telle structure orientée, de révolution autour de l'axe de la fibre (voir figures 1, 2, 3, 6), ne permet de déterminer qu'une seule dimension de la cellule élémentaire ; on peut, en faisant un certain nombre d'hypothèses, déterminer les deux autres, mais il existe de nombreuses solutions au problème et il est impossibe d'avoir ainsi une certitude.

Dans tous les cas, la valeur obtenue pour la période d'identité permet d'affirmer que les fils de soufre mou étirés ne cristallisent vraisemblablement pas dans le système orthorhombique (ce qui sera confirmé plus loin par l'étude de l'évolution du soufre mou); nous nous sommes demandés si cette valeur du paramètre n'appartiendrait pas à l'un des paramètres du soufre monoclinique qui est la variété stable au-dessus de 96°. Malheureusement aucune détermination de la maille du soufre monoclinique n'a été faite jusqu'à ce jour; nous avons essayé (11) de prendre des diagrammes avec des aiguilles de soufre monociinique (*fig.* 7, Planche II), mais cette étude est très difficile car on sait que le soufre monoclinique se transforme très rapidement en soufre orthorhombique.

On arrive néanmoins, en opérant rapidement avec un tube à grande puissance, à obtenir de bons diagrammes (*fig.* 7, Pl. II). On voit que ce cliché diffère très nettement des précédents, mais on ne peut cependant affirmer d'une façon certaine que le soufre mou étiré ne cristallise pas comme le soufre monoclinique, avec une orientation différente. Il est nécessaire pour cela de continuer des recherches sur le soufre monociinique, en prenant des diagrammes à la température où celui-ci est stable, et en utilisant des orientations différentes.

D'autres hypothèses peuvent d'ailleurs être envisagées : rien ne dit par exemple que cette phase du soufre mou étiré ne corresponde pas à l'une des trois variétés de soufre λ, π et μ, signalées par certains auteurs (3) (12).

Nous avons dit précédemment que les fils de soufre étirés *évoluaient* comme le soufre mou non étiré, en fonction du temps : en

(9) Ou parallèles s'il s'agit d'un film cylindrique (cas des figures 6, 7, Pl. II).

(10) Mark et Wigner, *Z. phys. Chem.*, 1924, t. 3, p. 398,

(11) Avec la collaboration de M. von Hirsch.

(12) P. Mondain-Monval et P. Schneider *Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. 43, p. 942, 1302.

effet, si l'on reprend des diagrammes sur un même échantillon, au bout de temps croissants (un jour, deux jours, jusqu'à trois semaines environ) on observe sur les spectrogrammes des variations très nettes, représentées sur les clichés ci-contre (*fig.* 1 à 5, Pl. I).

Il apparaît progressivement de nouvelles raies ou fractions d'anneaux, qui ne coïncident pas, en position, avec les anciennes : c'est donc l'indice de l'apparition d'une nouvelle phase cristalline. Au fur et à mesure que celle-ci se développe, l'intensité des raies correspondantes devient plus grande et celles des taches de la forme initiale diminue d'une façon complémentaire pour disparaître complètement après une quinzaine de jours. En même temps, on voit les fractions d'anneaux dûs à la nouvelle forme s'allonger progressivement et finir par former des cercles complets, ce qui indique que cette seconde forme, primitivement orientée, se désoriente de plus en plus avec le temps.

Le diagramme final pris au bout de trois semaines est identique à celui que donnent des cristaux de soufre orthorhombique pulvérisés; il marque le terme de l'évolution du soufre mou étiré. A ce moment, les propriétés mécaniques de résistance à la traction ont également disparu.

Action des rayons X sur le soufre mou. — On pourrait se demander pourquoi nous n'avons pas étudié le soufre mou amorphe non étiré ou encore le fil de soufre sous une tension inférieure à celle qui provoque l'allongement permanent. Cette étude est malheureusement impossible, car nous avons constaté que les rayons X faisaient cristalliser le soufre mou, ou mieux, augmentaient dans des proportions considérables sa vitesse de transformation.

Si l'on expose devant un pinceau de rayons X, tels que ceux que nous avons utilisés ($\lambda = 1,54$ Å) un fil de soufre mou récemment préparé, qui est alors transparent et amorphe, on voit au bout d'une heure environ, la zone du fil traversé par les rayons X devenir opaque; si l'on détache après trois ou quatre heures d'exposition le fil de soufre et qu'on examine sa souplesse on constate que la partie irradiée, limitée d'une façon extrêmement nette, quasi géométrique, est devenue dure et cassante, tandis que les parties avoisinantes non irradiées ont conservé leur transparence et leur souplesse. Le spectrogramme obtenu en plaçant derrière le fil pas ou peu étiré une plaque photographique, pendant toute la durée de l'expérience, coïncide exactement avec celui du soufre orthorhombique : ceci explique pourquoi l'on ne peut pas obtenir de diagramme de soufre mou proprement dit. Il suffit d'ailleurs d'une exposition d'une minute au rayonnement X, pour voir apparaître au microscope polarisant une biréfringence qui commence à se manifester deux ou trois heures après l'irradiation, et qui est l'indice d'un début de cristallisation.

Pour interpréter cette action assez intense du rayonnement, il semble que l'on pourrait faire intervenir une ionisation provoquant la formation de germes cristallins dans le soufre mou; ce corps est souvent considéré, en effet, comme un liquide à grands frottements

PLANCHE I. (films plans)
Diagrammes de S mou étiré en fonction du vieillissement.

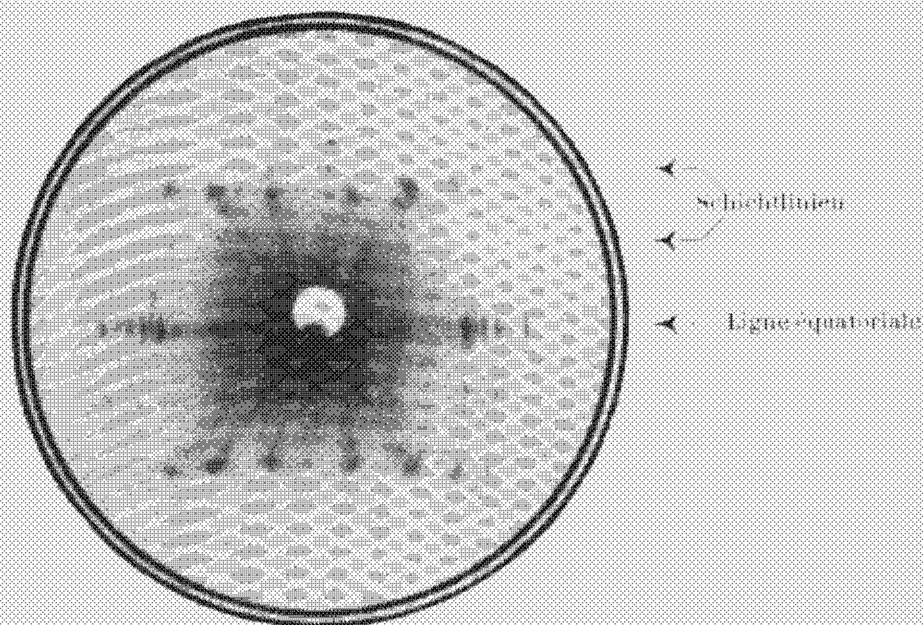


Fig. 1. — Fil fraîchement étiré.

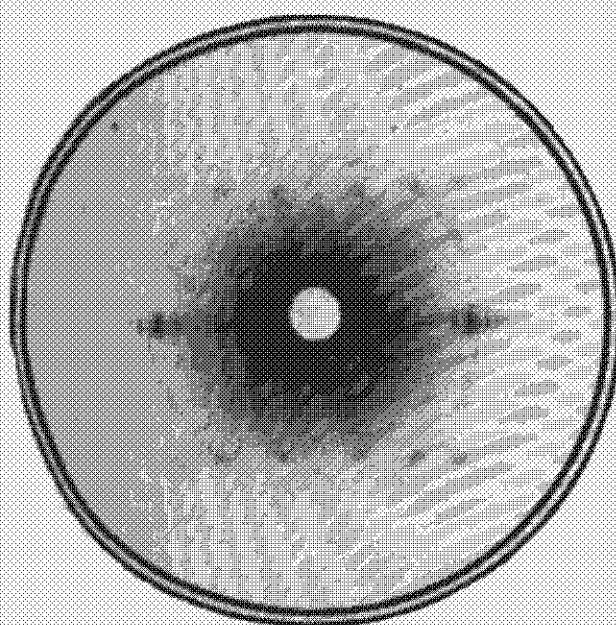


Fig. 2. — Après 3 à 5 jours,

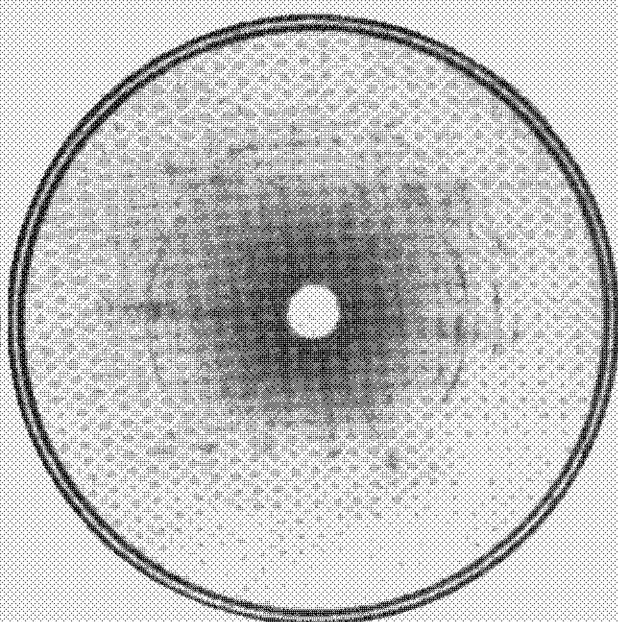
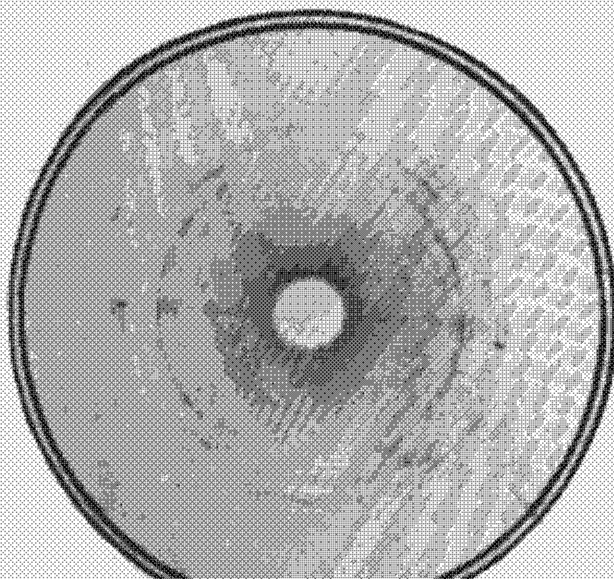


Fig. 3. — Après 8 à 10 jours.



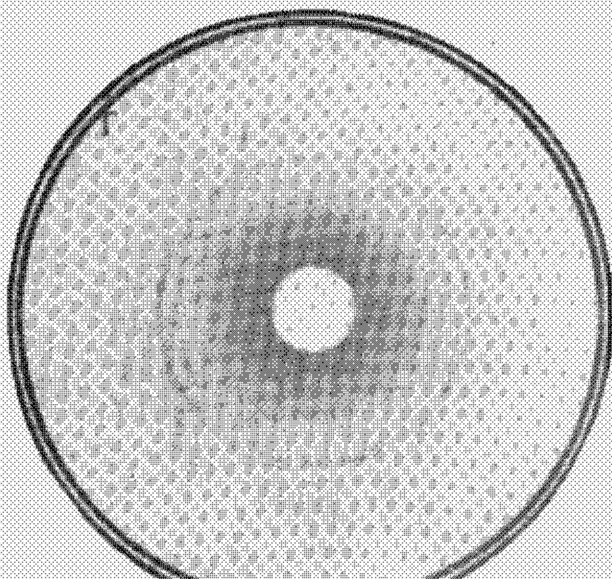


PLANCHE II.

(diagrammes sur films cylindriques).



Fig. 6. — Soufre mou étiré, après quelques jours.
(Superposition des deux structures).



Fig. 7. — Soufre monoclinique.

internes, mélange de soufre λ et de soufre μ. Ce phénomène dû aux rayons X est assez rare (13) et il nous a paru intéressant de le signaler ici.

Conclusion. — En résumé, l'étirement rapide d'un fil de soufre mou (amorphe à l'origine) préparé suivant notre technique, conduit à une fibre cristalline qui présente une orientation intense suivant la direction de traction. Cette fibre d'abord souple est très résistante et évolue lentement vers un état plus stable qui est celui du soufre orthorhombique; au terme de cette évolution la structure fibreuse a complètement disparu. Il apparaît donc qu'une substance élastique amorphe comme le soufre mou formée d'une seule sorte d'atomes, est susceptible, lorsqu'on l'étire, de se transformer en cristaux parfaitement orientés; il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux que l'on a obtenus avec des corps beaucoup plus complexes comme le caoutchouc et la gélatine étirés (14), et de montrer ainsi la grande généralité de ces phénomènes et les relations qui les lient avec d'autres propriétés, telles que les propriétés mécaniques et optiques.

(Laboratoire de Physique des Rayons X (M. de Broglie).

N° 21. — Etude d'un catalyseur d'hydrogénation. Essai sur le mécanisme de cette catalyse (troisième mémoire); par M. M. BOURGUEL.

(21.11.1931.)

Dans un mémoire précédent (1) nous avons montré, en collaboration avec Mlles V. Gredy et H. Roubach, que le premier stade de l'hydrogénation à l'aide de palladium colloïdal stabilisé par l'amidon est la formation d'une combinaison Pd^nH^2, dont le coefficient *n* dépend de la concentration en métal dans la phase aqueuse et de la pression d'hydrogène au moment du premier contact entre le colloïde et le gaz. Cette combinaison est réversible, c'est-à-dire que *n* varie si l'on vient à changer ultérieurement les conditions de pression et de concentration: *n* varie très vite quand le métal et l'hydrogène sont seuls, mais il varie beaucoup plus lentement quand il y a en présence un accepteur d'hydrogène A. Nous avons conclu à l'existence d'une deuxième combinaison Pd^nH^2A entre l'hydrure spécial de palladium et l'accepteur. Dans un autre mémoire (2) nous avions déjà été conduits à admettre l'existence d'une combinaison de ce type par la considération de l'action sélective de notre catalyseur.

Nous allons maintenant chercher comment se comportent ces

(13) M. Holweck nous a dit l'avoir observé sur des échantillons de sucre d'orge.

(14) J. J. Trillat, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 265.

(1) M. Bourguel, V. Grédy, H. Roubach, *Bull. Soc. chim.* 1931 (4), t. **49**, p. 897.

(2) M. Bourguel, *Bull. Soc. chim.*, 1927, (4), t. **41**, p. 1443.

deux combinaisons Pd^nH^2 et Pd^nH^2A pendant la catalyse. L'action sélective jouant un rôle extrêmement important nous allons d'abord revenir sur ce point pour qu'il soit établi sans doute possible.

Netteté de l'action sélective du palladium colloïdal stabilisé par l'amidon.

L'action sélective consiste en ceci : si on met en présence de palladium et d'hydrogène deux accepteurs, l'un d'eux est d'abord hydrogéné en totalité, le second ensuite et ceci quelles que soient les vitesses respectives des deux phases de la catalyse. L'action a été étudiée avec ce catalyseur sur des composés acétyléniques : il fixe alors deux H sur la liaison acétylénique puis deux autres sur la liaison éthylénique quand toutes les molécules acétyléniques ont disparu. Nous avons montré que cette hydrogénation en deux temps n'était pas le fait d'une différence de vitesse car, au contraire, quand il s'agit d'un composé acétylénique vrai, la *deuxième phase de la saturation est plus rapide que la première.* En outre, la discontinuité de vitesse a lieu au moment même où la moitié de l'hydrogène total est absorbé.

Ce cas des acétyléniques est particulièrement important pour l'étude du mécanisme de la catalyse hydrogénante car le catalyseur ne travaille pas sur deux molécules différentes, ni en deux points d'un même molécule (ce qui reviendrait au même) mais *successivement au même point d'une seule molécule. Il faut donc qu'il abandonne la molécule à demi hydrogénée pour la reprendre plus tard et à la même place.*

Voici de nouvelles expériences qui précisent la netteté de cette sélection.

Expériences qualitatives (en collaboration avec Mlle V. Grédy (3).

Nous hydrogénons un composé acétylénique au delà de la discontinuité de vitesse, donc jusqu'à un instant où les molécules acétyléniques ayant totalement disparu, le catalyseur effectue le passage de l'éthylénique au saturé. Nons ajoutons alors une nouvelle quantité d'acétylénique et nous voyons *aussitôt* la vitesse de la catalyse changer de valeur, augmenter ou diminuer suivant le cas pour revenir à celle qu'elle avait durant le premier temps de l'opération. Les phénomènes reprennent ensuite leur cours habituel : quand la nouvelle charge est à demi hydrogénée, la vitesse varie à nouveau, et alors seulement le catalyseur reprend la réduction de l'éthylénique.

Voici sur la figure 1 les courbes obtenues dans deux cas différents.

1re expérience : Dans la courbe I le corps étudié est le phénylacétylène. Comme pour tous les composés acétyléniques vrais étudiés, le deuxième temps s'effectue avec une vitesse plus grande que le premier. En B les molécules acétyléniques ont disparu, la

(3) M. Bourguel et Mlle V. Grédy, *C. R.*, 1929, t. 189, p. 759.

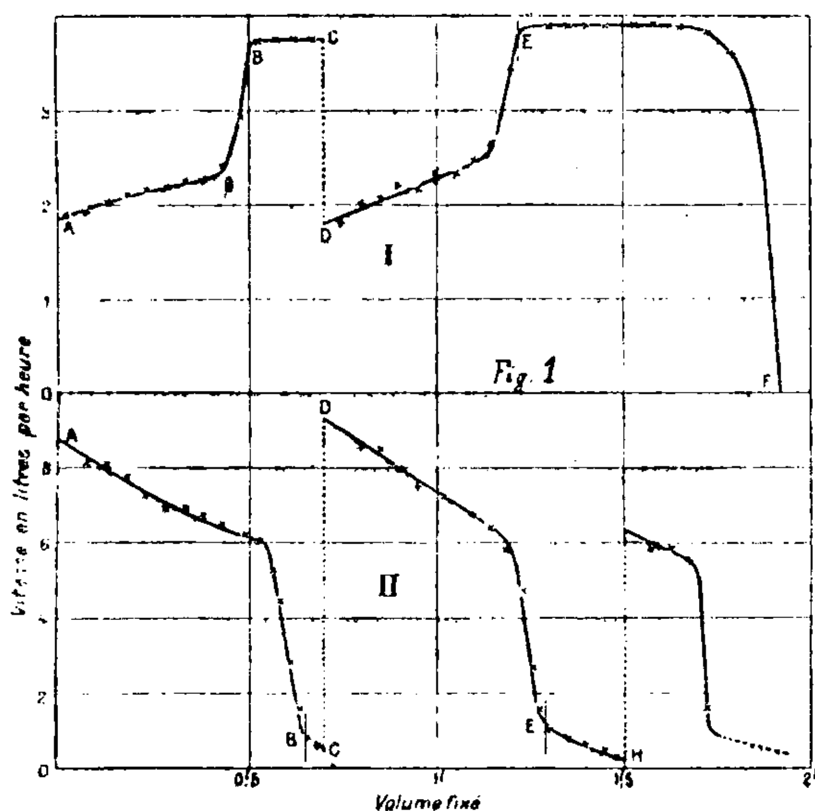
formation du styrolène commence. En C nous avons ajouté un poids de phénylacétylène à peu près égal au premier ($2^{gr},1$ environ) : la vitesse tombe immédiatement de 3,700 cm³ à 1800, elle revient à peu de chose près à sa valeur du début. Il se produit ensuite une deuxième discontinuité de vitese, et, à partir du point E, la saturation du styrolène reprend.

Il est intéressant de noter que, malgré la perturbation C, des volumes égaux d'hydrogène ont été fixés pendant les intervalles AB — DE (1000 cm³) d'une part, BC + EF (940 cm³) d'autre part.

2ᵉ expérience : Le corps étudié est l'octynoate de méthyle ; la vitesse de la seconde phase est plus faible comme dans le cas de tous les composés bisubstitués. L'addition en C d'une nouvelle quantité d'octynoate fait bondir la vitesse de 600 cm³ par heure à 9000 environ ; puis, comme dans le cas de la courbe I, l'hydrogénation reprend son allure normale : à partir de E la saturation de l'éthylénique reprend à nouveau. En H nous avons recommencé l'expérience ; la vitesse d'hydrogénation de l'octénoate étant, en effet, tombée très bas (moins de 100 cm³) nous avons pensé que cette chute était peut-être due à une fatigue du catalyseur. On voit sur la courbe qu'elle était normale et non due à une fatigue.

L'opération complémentaire, introduction du composé éthylénique pendant la réduction de l'acétylénique, à un instant quelconque de l'intervalle AB, montre que cette addition n'a aucun effet. La variation de vitesse à mi-temps n'est donc pas due à un changement dans la nature du milieu (viscosité ou solubilité de l'hydrogène) mais bien à un changement de réaction.

Le sens de la discontinuité de vitesse s'annonce très souvent dès



le début de la catalyse; dans l'intervalle AB la courbe I monte de façon continue tandis que dans le même intervalle la courbe 2 descend. On pourrait penser que la sélection n'est pas parfaite, le styrolène, par exemple, commençant à s'hydrogéner pendant la phase AB, en quantité de plus en plus grande au fur et à mesure que sa concentration croît. Nous ne le croyons pas car dans des expériences où nous avons triplé brusquement la teneur en styrolène pendant la période AB, nous n'avons observé aucune variation instantanée de vitesse (4).

Un effet sélectif imparfait augmenterait, d'ailleurs, AB + DE au détriment de BC + EF; or cela n'a pas lieu. AB + DE est, il est vrai, très légèrement supérieur à BC + EF, mais il est difficile de dire où il faut exactement placer B et E, nous l'avons fait de la façon la plus défavorable; il suffirait d'un déplacement de 15 cm^3 vers la gauche pour avoir l'égalité parfaite.

L'effet sélectif ne pourrait-il être expliqué par l'hypothèse de la réversibilité de l'action du catalyseur : en présence d'un mélange de saturé et d'acétylénique, le catalyseur enlèverait deux hydrogènes au premier pour les fixer sur le second. Nos expériences permettent de rejeter cette explication ou tout au moins, d'affirmer que si une action réversible de ce genre est possible, elle n'a lieu qu'avec une vitesse faible. L'échange d'hydrogène en C entre l'éthyl-benzène et le phényl-acétylène aurait, pour effet, de raccourcir DE et d'allonger EF. Nous venons de voir que cela n'est pas.

Expériences quantitatives (avec la collaboration de M. R. Courtel.

Nous avons alors cherché à quel degré de précision est réalisée l'action sélective.

Pour cela nous avons pris encore des carbures acétyléniques vrais, i-heptyne et 1-octyne et nous les avons hydrogénés jusqu'en un point tel que le point β des graphiques de la figure 1, c'est-à-dire que nous avons fixé un peu moins de deux atomes d'hydrogène par molécule; très peu moins d'ailleurs (puisque sur 23gr,4 d'octyne on a fixé 4,9 litres au lieu des 5,1 litres correspondant exactement à deux H; soit 94 0/0 de la quantité théorique (5). Il restait donc du carbure acétylénique facile à éliminer par la combinaison cuivreuse. Dans le carbure résultant du traitement nous avons dosé le nombre de doubles liaisons par une solution titrée du mélange $BrK.BrO^3K$. Voici le résultat de deux dosages.

1-octyne. — Matière : 0,492; solution $BrK.BrO^3K$ à 0,521 at. Br litre : 20 cm^3; Br en excès est transformé en I par IK et dosé par $S^2O^3Na^2$, à 0,1165 *n* : 13 cm^3.

(4) La montée continue (ou la descente) est due, ainsi que je le montrerai plus loin, à une variation de coefficient *n* de Pd^nH^2. Elle a lieu même dans le cas de l'alcool allylique qui ne peut fixer que deux hydrogènes.

(5) Nous avons mis un peu moins de deux atomes d'H pour éviter la zone βB où l'effet sélectif risque d'être imparfait par suite de la très faible teneur en acétylénique; l'allure de la courbe le laisse prévoir.

Nombre de molécules de matière : $\frac{0,492}{112} = 4.40.10^{-3}$.

Nombre de molécules de Br : $\frac{20.0,524-13.0.1165}{2} = 4,48.10^{-3}$.

Teneur du liquide en 1-octène : 102 0/0.

1-heptyne. — Matière : 0,230 ; BrK.BrO^{3}K à 0,502 : 10 cm^3 ; S^{2}O^{3}Na^2 à 0,1165 *n* : 4,1 cm^3

Nombre de molécules de matière : $\frac{0,250}{98} = 2,34.10^{-3}$.

Nombre de molécules de Br : $\frac{10.0,502-4,1.0,1165}{2} = 2,28.10^{-3}$.

Teneur du liquide en 1-heptène : 0,975 0/0.

Etant donnée la précision de la méthode de dosage, les carbures éthyléniques doivent donc être considérés comme exempts de carbures saturés, et pourtant, dans les deux cas étudiés ici, l'hydrogénation des éthyléniques se faisait environ deux fois plus vite que celle des acétyléniques.

L'effet sélectif est donc extrêmement précis.

DEUXIÈME PARTIE.

ETUDE CINÉTIQUE DE LA CATALYSE PAR LE PALLADIUM COLLOÏDAL.

L'action sélective est donc hors de doute. Nous avons montré qu'elle impose une *Combinaison* entre le catalyseur et l'accepteur d'hydrogène pendant la catalyse.

D'autre part, nous avons vu qu'au début de la catalyse, il y avait combinaison entre le métal et l'hydrogène.

D'où l'hypothèse exposée il y a quelques années (2) :

Premier stade : Action de l'hydrogène sur le palladium colloïdal :



$$n\,Pd + H^2 = Pd^nH^2 \quad (I)$$

Deuxième stade : Combinaison de cet hydrure avec l'accepteur A :



$$Pd^nH^2 + A = [Pd^nH^2]A \quad (II)$$

Troisième stade : Régénération du métal :



$$[Pd^nH^2]A = Pd^n + AH^2 \quad (III)$$

On peut essayer dans le cas présent et nous verrons plus loin qu'on en a le droit d'appliquer à ces trois réactions successives les lois de la cinétique chimique. On tire du calcul des conséquences relatives à l'influence de la pression, des concentrations en métal et en accepteur d'hydrogène. Nous avons essayé de les vériller expérimentalement.

Nous allons d'abord donner les résultats expérimentaux, puis nous les discuterons.

A. — Etude cinétique expérimentale.

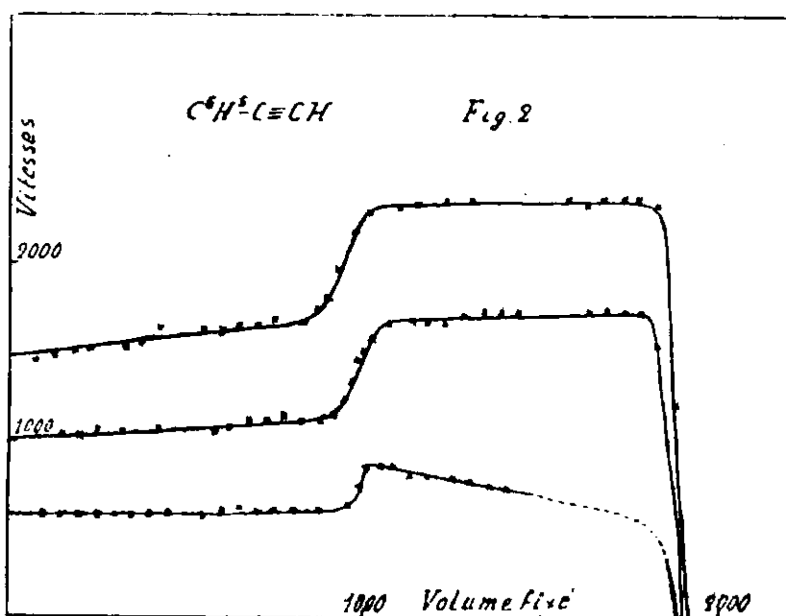
1° *Influence de la concentration en accepteur d'hydrogène. Ordre de la réaction. Etude des courbes d'hydrogénation.*

Le premier procédé d'investigation consiste à étudier la variation de x en fonction du temps; il a été employé par de nombreux auteurs, mais on ne peut pas dire qu'il ait conduit à des résultats définitifs. Dans une conférence publiée au *Bulletin de la Société Chimique*, Vavon (6) résume l'exposé des expériences relatives au platine et au palladium en disant : « En résumé, les résultats obtenus par divers auteurs apparaissent assez variables et parfois compliqués ».

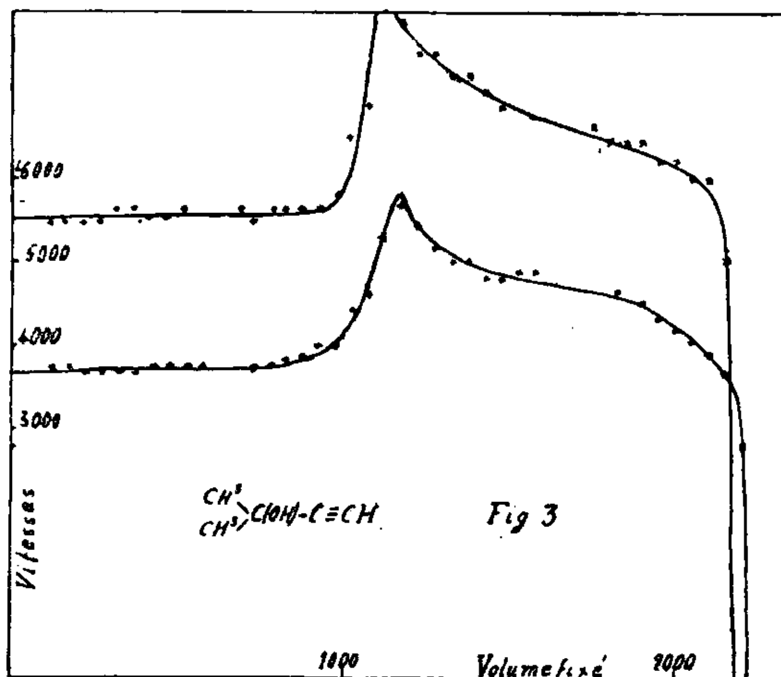
Pour certains, en effet, les réactions d'hydrogénations catalytiques sont des réactions monomoléculaires; pour d'autres, au contraire, elles sont d'ordre zéro; d'autres, enfin, proposent des formules intermédiaires plus compliquées. Parmi les chimistes qui ont trouvé que la réaction s'effectuait à vitesse constante, les uns, comme Böeseken, admettent qu'ils mesurent une vitesse de diffusion; d'autres, comme Armstrong et Hilditch qu'il s'agit vraiment de la catalyse elle-même.

Nous avons aussi examiné nos courbes d'hydrogénation. Pour représenter les résultats, au lieu de porter x en fonction du temps, il est préférable de construire la courbe de dx/dt, vitesse d'absorption de l'hydrogène, en fonction de x; elle est beaucoup plus significative. Une réaction monomoléculaire est alors évidemment représentée par une droite descendante joignant les points extrêmes a, et une réaction d'ordre zéro, par une droite horizontale.

Sur 200 expériences correspondant à une trentaine de composés différents, nous avons obtenu toutes les espèces de courbes dont voici des exemples.

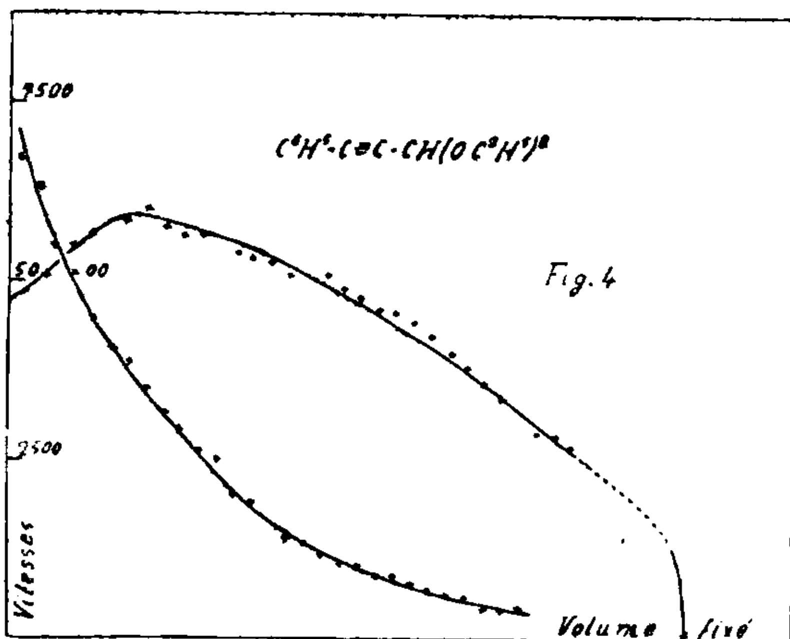


(6) Vavon, *Bull. Soc. chim*, 1927, t. 41, p. 1270.

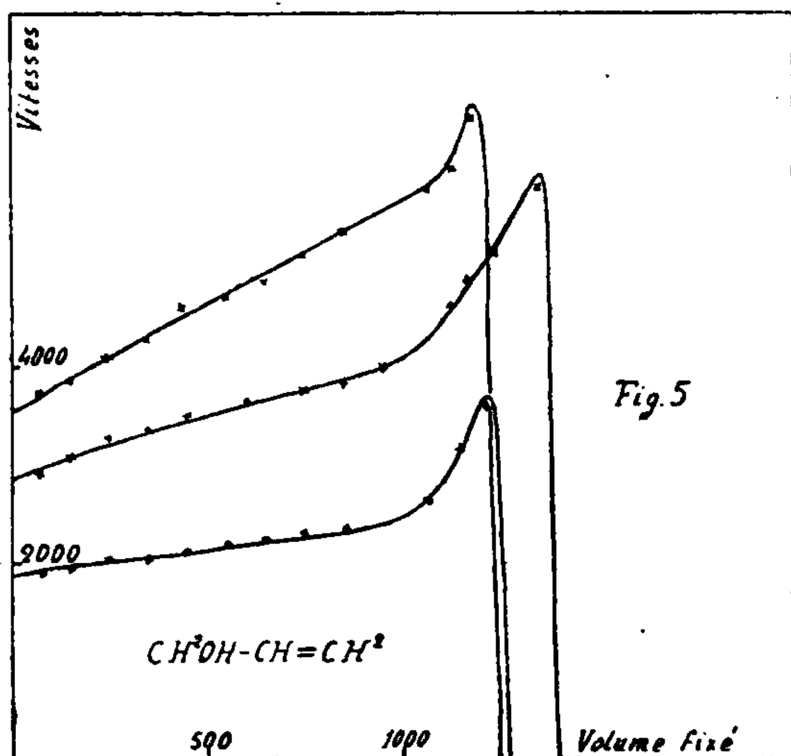


Une première série de mesures (*Fig.* 2 et 3) donne une réaction d'ordre zéro; la vitesse se maintient constante presque jusqu'à la fin et cela pour des corps s'hydrogénant avec des vitesses très différentes. Si Böeseken a pu soutenir que les vitesses sont celles d'un phénomène de diffusion, c'est que, dans ses expériences, elles étaient justement peu variables d'un composé à l'autre. L'objection ne porte pas ici puisque nous avons des courbes horizontales aussi bien quand la vitesse est 6000 cm³ à l'heure que lorsqu'elle est 600.

Dans une deuxième série de mesures (*Fig.* 4), la réaction est tantôt d'ordre inférieur à 1 ; on a alors au début une baisse lente de vitesse qui s'accentue à la fin; tantôt d'ordre très supérieur à 1,



au début tout au moins, ce qui peut s'expliquer par une fatigue ou un empoisonnement du métal.



Mais aussi, *très souvent* (*Fig.* 5), la réaction est d'ordre *négatif*, c'est-à-dire que la vitesse va en croissant jusqu'à la fin sans que la chaleur dégagée par la saturation puisse être mise en cause (7). Une série d'expériences sur l'alcool allylique montrent même un phénomène très curieux sur lequel nous aurons l'occasion de revenir : la vitesse croît régulièrement pendant les 3/4 ou les 4/5 de la réaction, puis, pendant le dernier 1/4 ou 1/5, elle croît beaucoup plus vite pour tomber brutalement à zéro quand il ne reste plus d'alcool non saturé (courbes obtenues par Mlle Gredy). L'augmentation de vitesse est d'ailleurs plus grande que n'en rendent compte nos pointés forcément assez espacés ; à la fin le niveau du gazomètre monte très vite pour s'arrêter presque net. Nous avons obtenu le même phénomène dans le cas du phénylacétylène et de l'alcool acétylénique $(CH^3)^2{=}C(OH){-}C{\equiv}CH$, mais alors le crochet de vitesse est, en partie, masqué par ce fait que l'alcool éthylénique et le styrolène s'hydrogènent plus vite que les acétyléniques.

Les courbes d'hydrogénation ne peuvent donc pas nous renseigner sur l'ordre de la réaction. Nous verrons, par la suite, pourquoi elles sont d'allure si variable.

Influence de la concentration initiale
(en collaboration avec M. Bélis).

Nous avons alors entrepris d'étudier l'influence de la concentration du corps à hydrogéner sur la vitesse initiale. Cela paraît

(7) N'oublions pas, en effet, que la température est maintenue à 25° ± 0°,2.

immédiat, il a fallu pourtant de longs tâtonnements. On pent se dire qu'il suffit, en principe, de prendre toujours le même poids de catalyseur et des poids variables d'accepteur. La grosse difficulté est d'obtenir des résultats comparables et, en particulier, deux fois de suite la même vitesse initiale quand tous les facteurs restent identiques. Il a été exposé daus le mémoire précédent sous quelles conditions très strictes il faut opérer. Rappelons qu'il faut « préparer » le catalyseur par agitation préalable avec l'hydrogène dans des conditions de pression et de concentration en métal bien déterminées. On obtient ainsi un catalyseur d'activité bien constante et on ajoute, sans laisser entrer d'air, un poids connu du composé à hydrogéner.

On ne doit ensuite comparer que les vitesses initiales, nous avons vu, en effet, qu'au cours de la catalyse, les courbes de la vitesse montent ou descendent et cela sans qu'elles soient jamais deux fois de suite superposables, même si toutes les conditions restent identiques. *Seule la vitesse initiale est toujours la même.*

L'appareillage et le mode opératoire sout ceux qui ont été décrits précédemment (8). Nous avons opéré sur quatre corps dont un est soluble dans l'eau, les trois autres insolubles. Dans tous les cas le résultat est le même : avec une précision assez grande, la vitesse initiale est constante quel que soit le poids d'accepteur.

Voici les tableaux des vitesses initiales :

Alcool allylique (une seule phase liquide)

cm³ de catalyseur	cm³ d'alcool	Vitesse initiale
5	2	630
5	5	620
5	10	640
5	20	610
10	5	1040
10	10	1060
10	10	1020
20	5	1540
20	10	1570
20	20	1600

Phényl acétylène (deux phases liquides)

cm³ de catolyseur	cm³ de carbure	Vitesse initiale
5	5	790
5	10	810
5	20	760

Cinnamate d'éthyle (deux phases liquides)

cm³ de catalyseur	cm³ d'éther	Vitesse initiale
5	5	860
5	10	860
5	20	860

Octynoate de méthyle (deux phases liquides)

cm³ de catalyseur	cm³ d'éther	Vitesse initiale
5	5	2000
5	10	1990
5	20	1950

(8) Voir ce *Bulletin*, 1931, t. 49, p. 900.

Rappelons que la vitesse initiale est mesurée par extrapolation au temps zéro des courbes de vitesse. Nous ne croyons pas devoir donner le détail des mesures expérimentales; des exemples ont été donnés dans le mémoire précédent.

L'hydrogénation catalytique par ce palladium colloïdal est donc une réaction d'ordre zéro. — Les courbes devraient être des droites horizontales sauf pendant les derniers instants de la catalyse. On a vu qu'elles ne le sont que par exception, le plus souvent, à température constante, elles montent ou descendent. Ceci ne peut être dû qu'à une variation plus ou moins rapide de l'activité du catalyseur, c'est-à-dire à une variation du coefficient n de Pd^nH^2 ; ce qui ne nous surprend pas puisque nous avons vu n varier en fonction de la concentration en palladium et de la pression en hydrogène initiales. Les causes qui agissent sur n pendant la catalyse sont encore mystérieuses, d'autant que deux opérations absolument identiques ne donnent jamais des courbes superposables, sinon au point de départ.

2° *Influence de la pression de l'hydrogène*

(en collaboration avec M[lle] V. Grédy et M. Bélis).

Une augmentation de pression fait croître, en général, la vitesse des hydrogénations catalytiques, mais il ne semble pas qu'une loi absolue ait été jusqu'ici dégagée ; les résultats sont contradictoires. Nous ne rappellerons que les expériences de MM. Armstrong et Hilditch puisqu'ils admettent, comme nous, l'existence d'un complexe catalyseur-molécule organique. Ces savants trouvent pour un même corps, selon qu'ils emploient beaucoup ou peu de catalyseur, tantôt une vitesse croissant proportionnellement à la pression, tantôt une vitesse croissant moins vite. Ils trouvent aussi des composés où elle croît plus vite. Nous discuterons plus tard leur explication de ces phénomènes.

Pour mesurer l'influence de la pression avec quelque précision, nous avons eu recours à deux techniques. Dans la première, nous comparons simplement les vitesses initiales obtenues en commençant la catalyse sous des pressions différentes ; les courbes 1, 2, 3, de la *figure* 6 en donnent une application au phényl-acétylène. Dans la deuxième, on mesure, en cours d'opération, la variation instantanée de vitesse correspondant à une variation instantanée de pression. Pour mesurer cette variation instantanée on construit les courbes de vitesse sous les pressions H_1 et H_2, et on prend, par extrapolation, leur intersection avec la verticale du moment de la variation de pression. Les deux procédés conduisent au même résultat ; le second est plus rapide et plus sûr ; il permet de faire plusieurs mesures au cours d'une seule expérience : c'est lui que nous avons adopté. Sur la courbe 1 de la figure 6 il a été appliqué 4 fois ; 2 fois, en sens inverse, pendant la phase acétylénique ; 2 fois aussi, pendant la phase éthylénique.

Les opérations s'effectuent de la façon suivante : nous commençons par exemple, par hydrogéner sous la pression atmosphérique

en mesurant les volumes absorbés à l'aide de G_1 (9). Pour diminuer la pression on arrête un instant la machine à secousses, ferme G_1, ouvre G_2 (r_3 étant fermé), puis on établit la communication avec la trompe. Quand le gaz de G_2 commence à barbotter dans B on ferme B_4 et on remet la machine en route. Les volumes absorbés sont donc mesurés sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

En sens inverse le passage est plus rapide puisqu'il suffit de fermer G_2 et d'ouvrir G_1 sans cesse d'agiter.

Il faut faire quelques corrections pour tenir compte : 1° Du fait que la pression n'est pas exactement 760 dans les gazomètres; 2° des tensions de vapeur dans la fiole ainsi que dans G_1 et G_2. Comme on prend les rapports des volumes mesurés dans G_1 et G_2, la correction de pression et de tension de vapeur d'eau est inutile car ces volumes sont mesurés dans des conditions très voisines. Seule est importante la correction de tension de vapeur dans la fiole; dans les tableaux qui suivent la pression est corrigée.

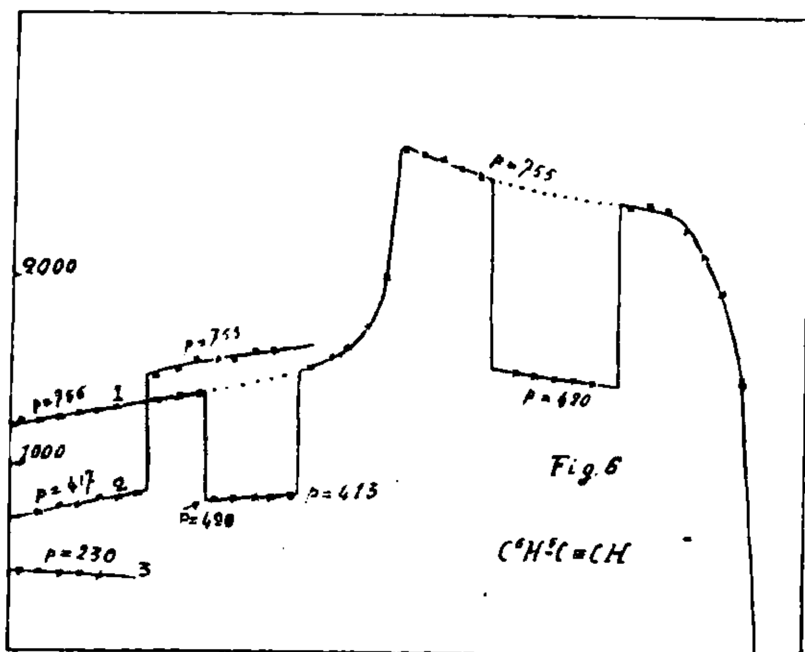
Phényl-acétylène (*Fig*. 6).

1°. Comparaisons des vitesses initiales :

Pressions	Vitesses initiales	Rapport des pressions	Rapport des vitesses
755	1200	0,555	0,580
417	700	0,31	0,35

2°. Comparaisons par variations instantanées :

Pressions		Vitesses		Rapport des pressions	Rapport des vitesses
755	420	1390	810	0,555	0,58
413	755	840	1500	0,548	0,560
755	420	2550	1500	0,555	0,590
420	755	1450	2400	0,055	0,600



(9) Voir ce *Bulletin*, 1931, t. 49, p. 301.

Alcool allylique.

Comparaisons par variations instantanées :

Pressions		Vitesses		Rapport des pressions	Rapport des vitesses
760	81	1900	220	0,107	0,122
81	760	70	560	0,107	0,125
760	167	2060	470	0,220	0,228
167	760	2240	1050	0,220	0,229
760	316	2380	1000	0,417	0,420
316	760	940	2370	0,417	0,393
760	449	2120	1280	0,593	0,604
449	760	1360	2360	0,593	0,602
760	512	1950	1320	0,675	0,675
512	760	1350	2000	0,675	0,675
760	626	2360	1900	0,83	0,83

Octynoate de méthyle.

Comparaisons par variations instantanées :

Pressions		Vitesses		Rapport des pressions	Rapport des vitesses
28	760	215	5000	0,035	0,043
760	38	5000	290	0,050	0,056
760	63	5000	390	0,883	0,078
760	77	6000	580	0,102	0,096
760	103	4300	580	0,136	0,135
469	760	2020	3340	0,618	0,605
760	469	3060	1870	0,618	0,610
605	760	2400	3050	0,797	0,785

Alcool $(CH^3)^2{=}C(OH){-}C{\equiv}CH$.

Comparaisons par variations instantanées :

Pressions		Vitesses		Rapport des pressions	Rapport des vitesses
760	37	6500	300	0,049	0,046
37	760	220	5400	0,049	0,041
760	75	6100	600	0,099	0.098
237	760	1700	5500	0,312	0,308
760	230	6100	1900	0,303	0,307
760	354	8300	4100	0,465	0,495
354	760	4100	8400	0,465	0,490
760	473	7400	4800	0,625	0,650
567	760	5100	6600	0,745	0,773

Cinnamate d'éthyle.

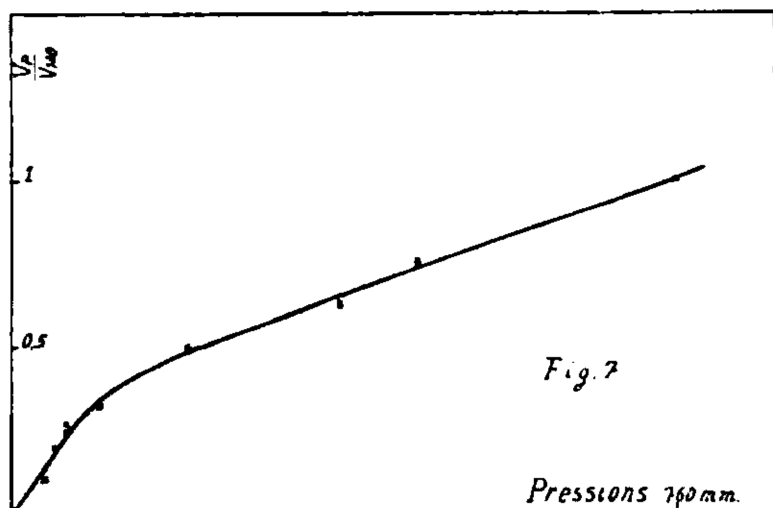
Comparaisons par variations instantanées :

Pressions		Vitesses		Rapport des pressions	Rapport des vitesses
56	760	120	1060	0,048	0,103
48	760	250	1250	0,063	0,200
760	51	810	220	0,805	0,272
61	760	190	760	0,805	0,250
97	760	360	1140	0,128	0,316
200	770	820	1700	0,263	0,485
760	200	1270	630	0,263	0,498
336	760	1050	1680	0,443	0,625
760	336	1360	860	0,443	0,630
413	760	1560	2100	0,610	0,744
760	463	1880	1430	0,610	0,760

L'alcool allylique, l'alcool acétylénique $(CH^3)^2=C(OH)-C\equiv CH$, *l'octynoate de méthyle fixent donc l'hydrogène avec une vitesse proportionnelle à la pression, entre 0 et 1 atmosphère.*

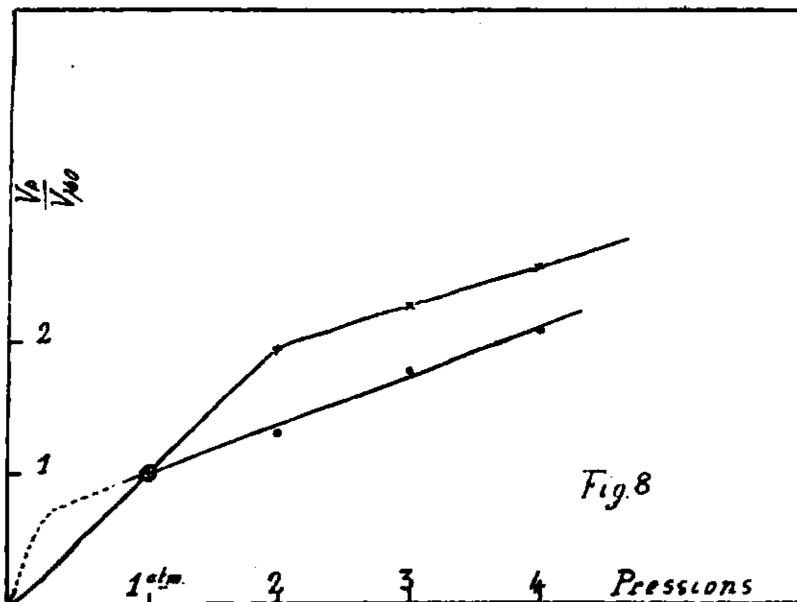
Dans le cas du phényl-acétylène la proportionnalité n'est réalisée qu'à peu près, il y a une différence systématique, supérieure aux erreurs d'expérience. Enfin pour le cinnamate d'éthyle on est très loin de la proportionnalité.

Pour ce dernier corps, nous avons construit sur la *figure 7* la courbe des vitesses en fonction de la pression. La vitesse croît d'abord proportionnellement pour les faibles pressions. Elle croît



moins vite ensuite ; il est remarquable qu'elle est encore représentée par une droite, mais par une droite qui ne passe plus par l'origine.

Notre première idée a été que cette particularité était due à une défectuosité des expériences (fuites de gaz par r_4, entrées d'air) mais la discussion du sens des erreurs permet de les écarter toutes.



Il ne serait, d'ailleurs, pas compréhensible que le rapport des vitesses reste constant quand les vitesses varient en valeur abso-

lue. En outre, avec le Nickel à 140 ou 180°, MMRs. Armstrong et Hilditch ou trouvé des courbes qui ressemblent à la nôtre ; bien qu'elles n'aient pas été étudiées en dessous de la pression atmosphérique, la plupart accusent une variation linéaire entre i et 4 atmosphères.

La *figure 8* représente deux courbes extraites d'un mémoire de ces auteurs (*Proc. Roy. Soc.* (A), t. **100**, p. 249 ; 1922). Comme la nôtre, elles présentent une discontinuité dans la croissance de la vitesse comme si le phénomène qui règle cette dernière changeait brusquement. Nous aurons l'occasion d'insister plus loin sur cette curieuse particularité.

3° *Influence du poids de catalyseur.*

Nous avons vu dans le mémoire précédent que, sous des conditions de « préparation » préalable précises, il y avait proportionnalité entre la vitesse et le poids de catalyseur.

B. — Étude cinétique théorique.

Nous allons passer aux calculs résultant de l'application des lois de la cinétique chimique au système des trois réactions énoncées plus haut, mais il faut d'abord étudier la légitimité de leur application.

1° *Légitimité de l'application des lois de la cinétique chimique.*

On n'a le droit de les appliquer, en toute rigueur, qu'aux milieux homogènes et, à première vue cette condition est loin d'être remplie ici. Nous avons en effet tantôt trois phases : la solution aqueuse, les petits grains de paladium hydrogénés, l'atmosphère d'hydrogène ; tantôt quatre phases : l'eau, le liquide organique, la pellicule de métal, l'atmosphère gazeuse. On ne peut songer à imaginer que la catalyse proprement dite se passe dans une des phases seulement, car la dissymétrie des faces de la pellicule l'oblige à rester toujours à la surface de séparation.

L'existence de cette pellicule est pourtant le fait heureux qui légitime l'application des lois de la cinétique. Examinons comment se font les échanges entre elle et le milieu organique. L'observation de la pellicule au repos montre que son épaisseur est extrêmement régulière ; on a donc, d'une part, le droit d'écrire que la vitesse de réaction est proportionelle à sa surface, donc au nombre des grains Pd^n, Pd^nH^2, ou Pd^nH^2A selon le cas, puisque la pellicule est constituée par ces grains juxtaposés et *orientés*. Il est certain, d'autre part que toutes les molécules A ou H^2 ne participent pas, à un instant donné, à la réaction ; seules celles qui sont au voisinage de la surface peuvent agir par action de masse, mais si leur répartition est uniforme, la concentration, près de la pellicule, sera toujours proportionnelle au nombre total des molécules A ou H^2 présentes dans le milieu.

L'égalité des concentrations en tous les points des milieux, la

régularité de la pellicule et sa dispersion uniforme sont donc les conditions suffisantes pour que l'on puisse appliquer le principe d'action de masse.

Il faut enfin que le milieu soit toujours saturé en hydrogène. donc que la vitesse de dissolution soit très rapide; sous cette condition la concentration en H^2 sera toujours proportionnelle à la pression et la vitesse d'absorption mesurée sera bien celle de la catalyse.

Nous pensons que ces conditions ont bien été réalisées : le mélange hétérogène est contenu dans une fiole reliée à un gazomètre à hydrogène chargé de maintenir la pression constante; elle est de grand volume par rapport au volume du liquide (700 cm^3 contre 100) et placée sur une machine à secousses spécialement ajustée permettant une agitation extêmement énergique (300 secousses doubles et plus par minute). Dans ces conditions, le mélange n'est plus qu'une émulsion très fine et très homogène d'eau, de gaz et de gouttelettes organiques tapissées par la pellicule de palladium. Les concentrations sont certainement égales en tous les points de la fiole, et on peut dire que si le système n'est pas homogène à l'échelle de molécules, il l'est à l'échelle du millimètre cube.

L'élimination du trouble causé par une diffusion trop lente de l'hydrogène a été un souci constant au cours de ces expériences. Pour l'éviter nous avons réalisé une très grande vitesse d'agitation et utilisé de faibles teneurs en catalyseur de façon que l'absorption dépasse rarement 1 cm^3 par seconde pour le volume émulsionné de l'ordre de 750 cm^3.

Nous avons d'ailleurs la preuve que nos expériences ne sont pas faussées par une diffusion trop lente de l'hydrogène; en effet la vitesse est bien proportionnelle au poids de catalyseur dans de larges limites, et ceci, que le composé soit soluble dans l'eau ou non, qu'il s'hydrogène lentement ou vite. Si la diffusion intervenait, elle provoquerait près de la surface catalysatrice une raréfaction du gaz d'autant plus grande que la vitesse serait plus grande ; on n'aurait plus proportionnalité pour les grandes vitesses.

2° *Calcul cinétique.*

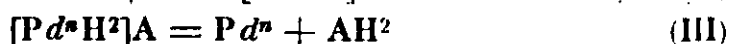
Ecrivons à nouveau les trois équations :



$$Pd^n + H^2 = Pd^nH^2 \qquad (I)$$



$$Pd^nH^2 + A = [Pd^nH^2]A \qquad (II)$$



$$[Pd^nH^2]A = Pd^n + AH^2 \qquad (III)$$

Soient : a la concentration initiale en corps A, c celle du catalyseur (le nombre de groupements Pd^n), $p(H^2)$ ou simplement p la pression du gaz, y le nombre des molécules Pd^nH^2, z celui des molécules Pd^nH^2A, x celui des molécules AH^2 à un instant donné, K_1, K_2, K_3 les trois coefficients de vitesse.

Au bout d'un certain temps il restera : $c - y - z$ groupements Pd^n et $a - x - z$ molécules A.

L'équation (III) donne :

$$\frac{dx}{dt} = K_3 z \qquad (1)$$

La teneur du milieu en $[Pd^nH^2]A$ provenant de deux actions différentes : sa formation par (II) et sa destruction par (III), on a :

$$\frac{dz}{dt} = K_2(a - x - z)y - \frac{dx}{dt} = K_2(a - x - z)y - K_3 z \qquad (2)$$

Enfin comme la concentration en Pd^nH^2 est de même le résultat de sa formation par (I) et de sa disparition par (II), on a :

$$\frac{dy}{dt} = K_1 p(c - y - z) - K_2(a - x - z)y \qquad (3)$$

On ne peut songer à résoudre ce système sans y faire les simplifications dues aux remarques suivantes :

1re remarque : on opère, en général, sur des poids de matières à hydrogéner 2 et 5 gr., la concentration initiale est donc de l'ordre de 1/20 à 1/50 de molécules ; x est du même ordre de grandeur, sauf à la fin ; c et, à fortiori, y et z sont beaucoup plus petits ; on emploie en effet, 5 mmgr. de palladium, soit 5.10^{-5} atomes de Pd ; il y a donc 250 à 1000 fois moins d'atomes de palladium que de molécules A. Ce n'est, d'ailleurs, pas Pd qui intervient mais Pd^n et n, nous l'avons montré antérieurement, est de l'ordre de 100. On peut donc négliger c, y et z devant a ou x car ils sont au moins 25000 fois plus petits.

2e remarque : Prenons l'équation (2) : dz/dt est la vitesse moyenne de formation de z ; elle est très faible puisque z varie au maximum de O à c (ou de c à O) pendant le temps total de la catalyse ; K_2 $(a\text{-}x\text{-}z)y$ est la vitesse de formation de z par suite de la réaction (II), elle est très grande par rapport à dz/dt ; il faut, en effet que toutes les molécules A passent par l'état Pd^nH^2A, ce dernier complexe doit donc se former et se détruire un grand nombre de fois pendant le temps de la catalyse, un nombre de fois plus grand que le rapport a/c ; $K_2(a\text{-}x\text{-}z)y$ et K_3z sont au moins 250 à 1000 fois, et probablement 25000 fois plus grands que dz/dt. La conséquence est qu'on peut annuler dz/dt dans (2).

De même on peut annuler dy/dt dans (3).

Il reste donc :

$$\frac{dx}{dt} = K_3 z \qquad (1')$$

$$O = K_2(a - x)y - K_3 z \qquad (2')$$

$$O = K_1 p(c - y - z) - K_2(a - x)y \qquad (3')$$

En éliminant y et z, il vient :

$$\frac{1}{K_2}\left(\frac{dx}{a - x}\right) + \left(\frac{1}{K_3} + \frac{1}{K_1 p}\right)dx = c\,dt \qquad (4)$$

ou en intégrant :

$$-\frac{1}{K_2}\,\mathrm{Log}\left(1 - \frac{x}{a}\right) + \left(\frac{1}{K_3} + \frac{1}{K_1 p}\right)x = ct \qquad (5)$$

Pour aller pins loin nous allons tenir compte d'un résultat indéniable de l'expérience : *la réaction est d'ordre zéro*.

Le terme $-\frac{1}{K_2}\operatorname{Log}\left(1-\frac{x}{a}\right)$ doit donc être constamment nul ou, tout au moins très petit. K_2 doit donc être très grand par rapport à K_3 et à K_1p. Autrement dit ; *la réaction de fixation du composé organique sur le complexe Pd^nH^2 doit être très rapide.*

Le terme $\frac{1}{K_2}\operatorname{Log}\left(1-\frac{x}{a}\right)$ ne reprendra une valeur appréciable qu'à la fin quand $\frac{x}{a}$ sera voisin de 1.

Pendant le reste du temps nous n'avons donc que :

$$\left(\frac{1}{K_3}+\frac{1}{K_1p}\right)x = ct \qquad (6)$$

ou :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C}{\frac{1}{K_3}+\frac{1}{K_1p}} \qquad (7)$$

Remarquons d'abord que dx/dt sera bien, comme l'expérience l'exige, proportionnel à c.

Passons au rôle de la pression.

La vitesse de catalyse ne sera en général pas proportionnelle à la pression ; elle pourra toutefois l'être à condition que $\frac{1}{K_3}$ soit petit devant $\frac{1}{K_1p}$, c'est-à-dire que K_3 soit grand. Il semble à première vue qu'on puisse ainsi satisfaire aux cas expérimentaux.

Il n'en est rien.

Si $\frac{1}{K_3}$ était petit, l'expression de la vitesse se réduirait à :

$$\frac{dx}{dt} = cK_1p$$

elle serait proportionnelle à p, *mais indépendante de l'accepteur* d'hydrogène puisque K_1 est le coefficient de vitesse de la réaction où A n'intervient pas.

Ce résultat est inadmissible, les corps dont l'hydrogénation se poursuit proportionnellement à la pression fixent le gaz avec des vitesses très différentes les unes des autres : 1200, 2400, 3300, 8300 et de plus pour les composés acétyléniques, il y a une discontinuité de vitesse de 50 pour cent environ à mi-temps. Elle ne pourrait pas exister si $\frac{1}{K_3}$ n'intervenait pas.

Au contraire, puisqu'une discontinuité de 50 pour cent est possible, K_3 est au plus égal à K_1p et il est souvent bien plus petit aux environs de la pression atmosphérique, tout au moins.

L'analyse cinétique de l'hypothèse initiale conduit à prévoir que, dans cette hypothése, la vitesse ne serait pas proportionnelle à la pression ; elle le serait pour les très petites pressions seulement, elle croîtrait moins vite ensuite. En particulier, il n'y aurait plus

proportionnalité aux environs de la pression atmosphérique puisque les variations de vitesse sont importantes d'un composé à l'autre. Des corps à hydrogénation lente, comme le phényl-acétylène ou l'alcool allylique, devraient être très loin de la proportionnalité ; ceux qui, comme l'octynoate de méthyle et l'alcool $(CH^3)^2{=}C(OH){-}C{\equiv}CH$, fixent vite l'hydrogène pourraient, au contraire, s'en rapprocher.

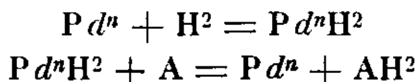
Ces conclusions de l'analyse cinétique sont démenties par l'expérience : nous avons bien trouvé un composé, le cinnamate d'éthyle, où la courbe des vitesses en fonction des pressions a vaguement l'allure indiquée par l'équation (7), mais pour tous les autres, pour le phényl-acétylène et l'alcool allylique aussi bien que pour l'octynoate et l'alcool acétylénique, la vitesse est proportionnelle à la pression ; Nous venons de voir qu'elle ne devrait pas l'être pour les deux premiers.

L'hypothèse que nous avions émise autrefois ne peut donc pas être acceptée.

3° *Discussion d'autres hypothèses.*

Nous avons d'abord celles qui ne font intervenir qu'un seul composé intermédiaire.

Hypothèse de l'hydrure pur et simple. — Elle ne peut pas être admise car d'une part elle ne saurait expliquer l'effet sélectif, d'autre part elle est en contradiction avec les résultats expérimentaux. On aurait en effet :



$$Pd^n + H^2 = Pd^nH^2$$
$$Pd^nH^2 + A = Pd^n + AH^2$$

En appelant encore K_1 et K_2 les coefficients de vitesse, a la teneur initiale en A, x celle de AH^2, on déduirait :

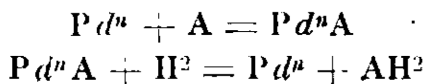
$$-\frac{1}{K_2}\,\mathrm{Log}\left(1-\frac{x}{a}\right)+\frac{1}{K_1 p}\,x = ct$$

L'ordre de la réaction impose toujours que $-\frac{1}{K_2}\,\mathrm{Log}\left(1-\frac{x}{a}\right)$ soit constamment nul ; il ne reste que :

$$\frac{1}{K_1 p}\,x = ct$$

la vitesse serait bien proportionnelle à p, mais indépendante du composé ce qui est impossible.

Hypothèse d'un complexe Pd^nA détruit par l'hydrogène. — On aurait la suite des réactions suivantes :



$$Pd^n + A = Pd^nA$$
$$Pd^nA + H^2 = Pd^n + AH^2$$

C'est la solution proposée par MM. E. F. Armstrong et T. P. Hilditch (10), à propos du nickel en milieu liquide à haute température.

(10) E. F. Armstrong et T. P. Hilditch. *Proc. Roy. Soc. London.*, 1919, **96** (A) p. 137 ; 1920, t. **98** (A), p. 27 ; 1922, t. **100** (A), p. 240.

On aurait après calculs :

$$-\frac{1}{K_1}\text{Log.}\left(1-\frac{x}{a}\right)+\frac{1}{K_2 p}x=ct$$

qui se réduirait finalement à :

$$\frac{1}{K_2 p}x=ct$$

mais ici le coefficient K_2 dépend du composé à hydrogéner; la vitesse dépendrait donc de l'accepteur et serait proportionnelle à la pression. Par contre, elle ne permet pas de prévoir des hydrogénations à vitesse non proportionnelle. MM. Armstrong et Hilditch qui, avec peu de catalyseur, avaient rencontré des cas où la vitesse croissait moins vite que la presion, imaginent que le nickel en faible quantité doit se partager entre H et A et qu'il y a ainsi d'autant moins de nickel pour l'association avec A que la concentration en H est grande.

Cette explication ne cadre pas avec les phénomènes exposés dans le mémoire précédent, en particulier avec la formation d'un hydrure préliminaire, aussi allons-nous en chercher une autre.

Hypothèses de l'Hydrure Pd^nH^2 stable

Nous pensons qu'il faut garder un complexe Pd^nH^2 dont l'existence est qualitativement et quantitativement prouvée. Nous devons garder un autre complexe $[Pd^nH^2]A$ qui, seul, peut expliquer l'effet sélectif. Mais il n'est pas indispensable d'admettre la destruction et la reconstruction alternatives de Pd^nH^2; on peut considérer que ce dernier, une fois formé. est stable et qu'il est le véritable catalyseur fonctionnant d'après l'un des mécanismes suivants :

Schéma n° 1.

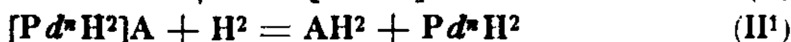
1° Avant l'hydrogénation : l'hydrogène transforme le palladium colloïdal en une combinaison assez stable Pd^nH^2 dont les grains se rassemblent en pellicule.

2° Pendant la catalyse : nous avons d'abord formation, par adsorption sélective, d'un complexe $[Pd^nH^2]A$; ce complexe réagit ensuite sur l'hydrogène *libre*.

On a pendant la catalyse, la suite des réactions :



$$Pd^nH^2 + A = [Pd^nH^2]A \qquad (I^1)$$



$$[Pd^nH^2]A + H^2 = AH^2 + Pd^nH^2 \qquad (II^1)$$

Toujours avec les mêmes notations, l'analyse cinétique donne :

$$-\frac{1}{K_1}\text{Log.}\left(1-\frac{x}{a}\right)+\frac{1}{K_2 p}x=ct$$

ou K_1 et K_2 sont les coefficients de vitesse de I^2 et de II^2.

$-\frac{1}{K_1}\text{Log}\left(1-\frac{x}{a}\right)$ devant toujours être nul, puisque la réaction est expérimentalement d'ordre zéro, il ne reste que :

$$\frac{1}{K_2 p} x = ct$$

La vitesse est proportionnelle à p et fonction du composé à hydrogéner.

Ce schéma pourrait être accepté, mais il est bien rigide puisqu'il ne permet que les hydrogénations à vitesse proportionnelle.

Schéma n° 2.

La réaction de l'hydrogène du milieu sur $[Pd^nH^2]A$ est précédée de l'addition des molécules gazeuses sur la pellicule ternaire ; un troisième complexe $[Pd^nH^2]A.H^2$ se formant provisoirement on aurait :


$$Pd^nH^2 + A = [Pd^nH^2]A \qquad (I^2)$$


$$[Pd^nH^2]A + H^2 = [Pd^nH^2]A.H^2 \qquad (II^2)$$


$$[Pd^nH^2]A.H^2 = Pd^nH^2 + AH^2 \qquad (III^2)$$

Autrement dit, la catalyse aurait lieu par l'intermédiaire d'une sorte de perhydrure, dont la formation serait ***postérieure*** à celle de $[Pd^nH^2.]A$ (11).

L'analyse cinétique donne en appelant toujours K_1, K_2, K_3 les coefficients de vitesse des équations I^2, II^2, III^2 :

$$-\frac{1}{K_1} \text{Log.} \left(1 - \frac{x}{a}\right) + \left(\frac{1}{K_2 p} + \frac{1}{K_3}\right) x = ct \qquad (5^2)$$

d'où, en supprimant le premier terme :

$$\left(\frac{1}{K_2 p} + \frac{1}{K_3}\right) x = ct \qquad (6^2)$$

Dans ce schéma n° 2, la vitesse n'est plus toujours proportionnelle à la pression ; nous sommes dans une situation analogue à la situation où nous avait conduit l'hypothèse primitive, avec toutefois une profonde différence : les coefficients K_2p et K_3 peuvent être quelconques l'un par rapport à l'autre. Si on veut bien se reporter à l'équation (6), il faut que K_1p s'efface devant K_2 pour que la vitesse puisse dépendre à un degré élevé de la nature de l'accepteur de l'hydrogène. Dans 6^2 rien d'analogue, K_2 et K_3 dépendent tous les deux de la nature de cet accepteur.

Nous pouvons alors très bien expliquer les différents rapports vitesse-pression.

Pour les deux alcools et l'octynoate nous avons un coefficient K_3 grand ; l'équation 6^2 se réduit à :

$$x = cK_2 p.t$$

c'est-à-dire que tout se passe comme dans le schéma n° 1, sans addition d'hydrogène.

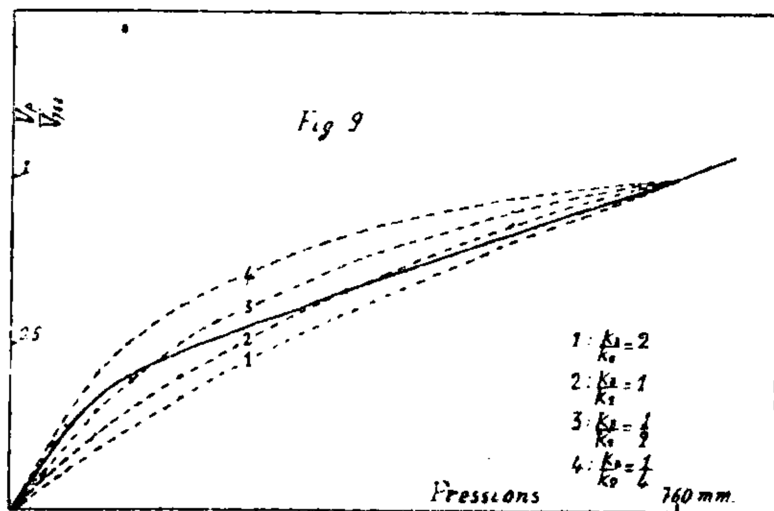
(11) Un perhydrure qui interviendrait de la façon suivante : $Pd^nH^2 + H^2 = Pd^nH^4$ $Pd^nH^4 + A = Pd^nH^4A$ $Pd^nH^4A = Pd^nH^2 + AH^2$ ne peut être accepté, car tons calculs faits, il aurait les défauts du schéma initial : la vitesse ne serait jamais proportionnelle à la pression.

Pour le cinnamate, au contraire K_3 est petit : la vitesse n'est plus proportionnellle, elle croît moins vite.

Enfin pour le phényl-acétylène $\frac{1}{K_3}$ tout en étant petit, n'est pas complètement négligeable.

Ce dernier schéma est donc très souple ; il permet de rendre compte des divers cas rencontrés.

Malheureusement il est assez compliqué. D'autre part si l'on pousse plus loin la confrontation entre les prévisions du calcul et la réalité expérimentale, les choses ne vont pas toutes seules.



Reportons-nous, en effet, à la courbe de la *figure 7* représentant la vitesse en fonction de la pression dans le cas du cinnamate d'éthyle. Nous avons cherché si une représentation de la forme

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{K_3} + \frac{1}{K_2 p}}$$

pourrait lui convenir. Il ne le paraît pas ainsi que le montre la *figure 9* où nous avons tracé en traits pleins la courbe expérimentale et en traits interrompus quelques courbes $\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{K_3} + \frac{1}{K_2 p}}$ où $\frac{K_3}{K_2}$ varie de 1/4 à 2. Aucune de ces courbes ne présente la cassure caractéristique de la courbe expérimentale.

Aussi nous allons, dans notre proposition définitive, modifier encore ce deuxième schéma tout en conservant les points essentiels qui, on vient de le voir, donnent satisfaction. Aussi bien, il y a encore d'autres données expérimentales dont nous n'avons pas encore parlé et dont nous allons tenir compte maintenant.

Troisième Partie.

Hypothèse proposée pour le mécanisme de la catalyse.

En résumé, l'analyse cinétique nous a conduit, tout en conservant les deux complexes essentiels, à modifier la façon dont ils se com-

portent. Il ne peut plus être question de la formation et de la destruction alternatives de l'hydrure de palladium. Ce dernier doit être stable. L'hydrogène qui se fixe en fin de compte sur la molécule non saturée doit être emprunté au milieu gazeux ; ce sont des molécules d'hydrogène libre qui doivent réagir sur le complexe hydrure de palladium-accepteur d'hydrogène. Nous conservons tout cela et nous allons essayer de comprendre comment cette dernière action peut avoir lieu.

Il n'y a, en effet, pas que le point de vue cinétique dont il faille tenir compte ; même en dehors de l'action sélective, il est des particularités que nous allons essayer d'interpréter. Il faut reconnaître que le mécanisme va aller en se compliquant, mais la faute n'en est-elle pas au phénomène lui-même, où il y a tant de faits à coordonner ?

Structure de la pellicule ternaire $[Pd^nH^2]A$.

Reprenons la succession des réactions dès le début.

Au début, action de l'hydrogène sur le colloïde et formation d'une combinaison Pd^nH^2 dont les grains se rassemblent très rapidement en pellicule *orientée* et *régulière* où tous les Pd^n sont d'un côté, tous les H^2 de l'autre. Dans le cas le plus général, où il y a deux phases liquides (corps organique insoluble dans l'eau), la pellicule se localise à la surface de séparation, les H^2 tournés du côté de la phase organique.

La pellicule attire ensuite de façon sélective les molécules non saturées ; dans le cas des acétyléniques qui nous retient particulièrement, ce sont d'abord les molécules à triple liaison qui se fixent sur la pellicule, ou plus précisément sur les hydrogènes qui forment comme une sorte de pavage continu.

Sur ce pavage, il est bien évident que ces molécules sont fixées par le point précis où il y a des valences non saturées et non d'une façon globale. L'action sélective du catalyseur impose cette façon de voir et de plus s'il restait un doute, l'expérience suivante le ferait disparaître.

Nous avons hydrogéné un alcool ayant deux sortes de liaisons non saturées, une acétylénique, une éthylénique occupant dans l'édifice moléculaire exactement la même place, en bout de chaîne : il s'agit de l'alcool $CH^2{=}CH{-}CHOH{-}C{\equiv}CH$. Dans ce cas, bien qu'il n'y ait pas variation de vitesse quand deux H sont absorbés, il y a quand même action sélective puisque presque tout l'hydrogène vient se fixer sur la liaison acétylénique. On constate, en effet, après deux H que si le liquide possède bien encore la réaction acétylénique, il ne la possède plus que très faiblement. La petite quantité d'acétylénique enlevée, un dosage de Brome ($BrK{-}BrO^3K$) indique que l'on peut faire absorber 1,92 mol. de Br. par molécule, soit un déficit de 0,08. 4 pour cent de l'hydrogène au maximum se sont donc égarés sur la double liaison pourtant voisine de la triple. L'alcool était donc fixé sur la pellicule par le point $-C{\equiv}C-$.

En poussant plus loin l'analyse du détail de la fixation, il est

naturel d'admettre que les atomes de carbone en jeu utilisent justement une partie de leur affinité pour l'hydrogène à se fixer sur le pavage des H^2.

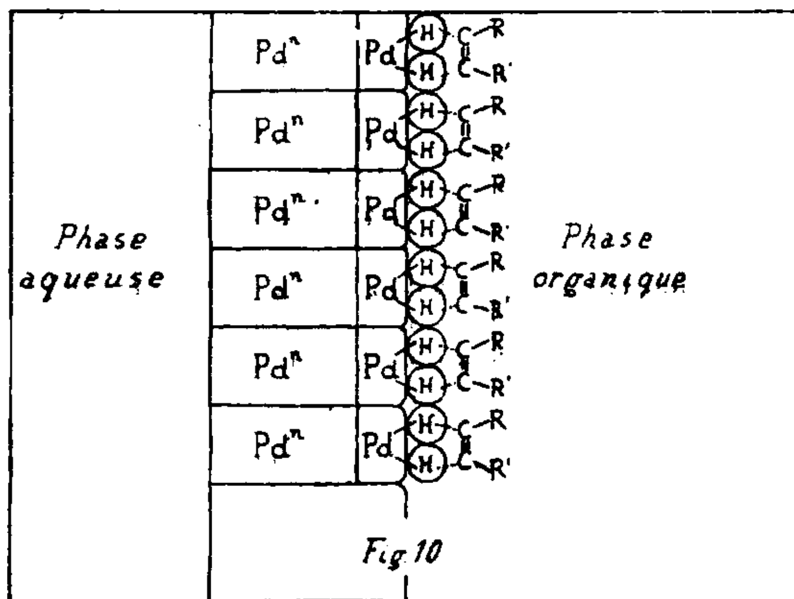


Fig 10

On a finalement un schéma du genre de celui de la *figure 10*.

Action de l'hydrogène libre sur la pellicule ternaire.

Nous allons chercher à entrer dans le détail de cette action et pour cela soulever deux difficultés qu'il s'agira de résoudre.

Dans les cas d'hydrogénation sélective ordinairement cités, la première des difficultés n'apparaît pas très grave : si nous prenons le limonène comme exemple, l'hydrogène se fixe d'abord sur la liaison extérieure au noyau, la molécule est alors saturée au point d'addition catalyseur-limonène et elle n'a plus d'affinité libre en ce point, elle se détache donc tout naturellement de la surface du métal pour se fixer ensuite par la liaison intranucléaire. On conçoit que l'action sélective puisse jouer pendant ce changement, d'autant plus facilement, d'ailleurs, que la deuxième phase est toujours plus lente (12).

Si nous examinons le cas des acétyléniques, il n'en est plus de même : quand H^2 réagissant sur $[Pd^nH^2]A$ forme AH^2, cette molécule éthylénique est encore au contact immédiat avec la pellicule de catalyseur et elle l'est par un point qui a encore de l'affinité pour la pellicule puisque c'est en ce point même que se fixeront les deux autres hydrogènes avec une vitesse souvent plus grande que les deux premiers. Il faut donc supposer que AH^2 est déplacé par une nouvelle molécule A très rapidement avant d'avoir pu réagir.

Etudions maintenant une deuxième difficulté. Remarquons d'abord que la molécule acétylénique est obligatoirement fixée en position

(12) Les seuls cas d'hydrogénation sélective, où la deuxième phase est plus rapide que la première, correspondent (acétyléniques exceptés) à la réduction d'un mélange de deux corps (Vavon). La difficulté soulevée ici n'existe évidemment pas.

cis sur le pavage des hydrogènes. Ce mode d'attache entraîne immédiatement que la *cis-addition* soit la règle quand on emploie ce palladium comme agent de réduction. Nous avons montré (13) qu'il en est bien ainsi tandis que les autres procédés sont plutôt favorables à la *trans-addition*.

La *cis-addition* est donc bien expliquée, elle l'est même trop bien puisqu'il faut observer un certain nombre de précautions pour la réaliser et que certains auteurs (14) ont couramment des cas de *trans-addition* par l'emploi de palladium colloïdal (15), sans qu'une stéréomutation postérieure à la réduction puisse être mise en cause.

Ces deux difficultés nous ont conduit à penser que l'hydrogénation ne se faisait peut-être pas sur la surface même du catalyseur, mais à une certaine distance d'où l'hypothèse suivante qui élimine ces deux difficultés.

Hypothèse de la condensation et de l'évaporation continues.

Nous avions été conduits à admettre que dans la combinaison $[Pd^nH^2]A$ la portion la plus solide est Pd^nH^2 et que A n'est maintenu sur la surface de la pellicule par des valences secondaires de l'hydrogène. Cette force d'adsorption doit être assez fragile pour céder facilement A et on peut imaginer que, sous des influences diverses, chocs, agitation moléculaire, un certain nombre de particules se détachent ; c'est-à-dire somme toute qu'à côté de la condensation $Pd^nH^2 + A$, il y a une évaporation continue de molécules A hors de la surface. Mais ces molécules évaporées seront des molécules modifiées ; en effet, pour se maintenir sur Pd^nH^2, les carbones de la liaison non saturée employaient une certaine dose d'affinité; quand ils se détacheront, cette affinité restera inemployée un moment. C'est une *molécule acétylénique à valences libres*, donc une *molécule activée* qui quitte le catalyseur : si elle rencontre un H^2 avant de revenir à l'état neutre, cet hydrogène se fixera sur la triple liaison.

L'addition d'hydrogène n'aurait donc plus lieu sur la surface même, mais *plus tard*, à une *certaine distance*.

Il est évident que cette nouvelle forme de l'hypothèse supprime la difficulté du déplacement immédiat de AH^2 par A sur la surface catalysatrice.

Elle est extrêmement souple et permet de rendre compte d'un grand nombre de réactions accessoires de la catalyse. Entre le moment où la molécule active quitte la surface du catalyseur et celui où elle rencontre de l'hydrogène, il y a place, en effet, pour un certain nombre d'incidents.

Nous pouvons ainsi comprendre facilement les cas de trans-addition. Imaginons qu'il existe dans le milieu un de ces catalyseurs de stéréomutation auxquels sont si sensibles les éthyléniques ; il agira

(13) BOURGUEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1929 (4), t. 45, p. 1067.

(14) SALKIND, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 187. — OTT et SCHROETER, *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 624.

(15) Il s'agit de palladium colloïdal stabilisé de façon différente.

sur la *molécule activée en cis* pour l'*orienter en trans* beaucoup plus facilement qu'à l'état normal puisqu'elle est justement activée ; l'addition de H^2 se fera *ensuite en trans*. Cette idée nous a conduit, pour réaliser à coup sûr la cis-addition, à éviter la présence de tout corps étranger. La précaution a été couronnée de succès (16).

Nous pouvons de même très bien expliquer les cas de stéréomutation sans hydrogénation rencontrés par Bõeseken et par Zelensky (17).

Les molécules qui s'évaporent ne s'hydrogènent pas toutes ; des chocs moléculaires peuvent les désactiver avant rencontre d'hydrogène. Considérons alors l'hydrogénation d'un composé éthylénique, l'acide oléique par exemple ; une molécule quitte la surface catalysatrice activée et orientée en cis, elle rencontre un agent de stéréomutation qui l'oriente en trans, puis un choc la désactive, l'acide oléique se sera simplement transformé en acide élaïdique sans être hydrogéné. Bõeseken et Zelinsky ont justement rencontré ce cas par l'emploi de palladium collcïdal à froid.

De même peuvent être expliquées toute une série d'autres réactions secondaires ; par exemple les polymérisations qui accompagnent toujours avec une intensité variable les réductions même à froid.

Un exemple très net et très suggestif de ces réactions parallèles est le suivant que nous avons déjà cité (18) : la formation du γ-oxyde $(CH^3)^2{=}C{-}CH{=}CH{-}C{=}(CH^3)^2$ pendant le passage en milieu acide du



glycol acétylénique $(CH^3)^2{=}C(OH){-}C{\equiv}C{-}C(OH){=}(CH^3)^2$ au glycol cis-éthylénique correspondant. Nous avons montré que les ions H, sans action sur l'acétylénique, catalysent avec une vitesse mesurable la déshydratation interne du glycol cis ; mais pendant l'hydrogénation catalytique de l'acétylénique en milieu acide, le γ-oxyde se forme en quantités des centaines de fois plus grandes que celle qui pourrait être calculée a priori. Notre théorie l'explique, car *pendant sa vie active* avant la saturation, l'édifice moléculaire a une rigidité beaucoup moins grande qu'en temps normal et les groupements OH peuvent réagir beaucoup plus facilement si un catalyseur les y convie.

On peut aller plus loin. On peut imaginer qu'au cours de cette *vie active*, la molécule vienne en contact avec d'autres éléments ayant de l'affinité pour la liaison non saturée. Ces éléments se fixeront et le palladium hydrogéné réaliserait non plus seulement la fixation de H^2 ou H^1, mais aussi d'autres additions. L'expérience tentée n'a pas encore réussi, les corps essayés ayant paralysé le catalyseur. Il y a lieu toutefois de signaler l'expérience suivante qui peut, il est vrai, être interprétée de façon toute différente. Guidés par la remarque précédente, nous avons essayé avec

(16) *Bull. Soc. Chim.*, 1929 (4), t. 45, p. 1068.

(17) Voir le rapport de MM. Armstrong et Hilditch au 2e Congrès de chimie Solvay et la discussion de ce rapport.

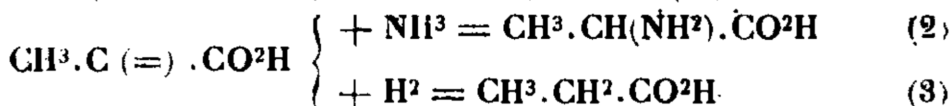
(18) Bourguel et Rambaud, *Bull. Soc. Chim.*, 1930 (4), t. 47, p. 173.

M. Aubel (19) de passer de l'acide pyruvique à l'alanine, en traitant une solution aqueuse d'acide et d'ammoniaque par l'hydrogène en présence de palladium colloïdal dans l'espoir que, l'atome d'oxygène étant enlevé, nous pourrions mettre à sa place soit H^2 soit NH^3.

Faillebin (20), a montré, en effet, que certains catalyseurs peuvent transformer une cétone en carbure sans passer par la fonction alcool. Ils enlèvent O et mettent H^2 à sa place ; nous espérions que, pendant la période de vie active, NH^3 pourrait se glisser à la place de l'hydrogène. L'expérience a parfaitement réussi et nous avons obtenu de l'α-alanine avec un rendement de 50 pour cent par une suite de réactions que nous interprétons finalement de la façon suivante :



$$CH^3.C(=O).CO^2H + H^2 = H^2O + CH^3.C(=).CO^2H \qquad (1)$$

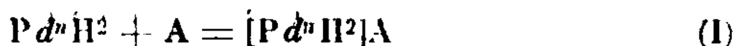


$$CH^3.C(=).CO^2H \begin{cases} + NH^3 = CH^3.CH(NH^2).CO^2H & (2) \\ + H^2 = CH^3.CH^2.CO^2H & (3) \end{cases}$$

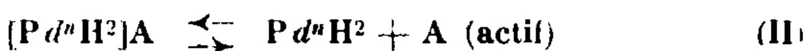
Mais Skita et Wulf (21) qui quelques mois avant nous avaient, à notre insu, réussi la même opération avec du noir de palladium, admettent qu'il se forme d'abord l'imine CH^3-C(=NH)-CO^2H (non isolée) qui s'hydrogène ensuite. C'est possible ; toutefois si on change de catalyseur, si l'on prend du noir de platine préparé sans précautions spéciales, on obtient seulement l'acide lactique comme il est prévu par les expériences de Faillebin. Cette expérience complémentaire n'est pas en faveur de la thèse de l'imine.

Etude cinétique de l'hypothèse de la condensation et de l'évaporation continue.

Le nouveau schéma est un peu plus compliqué que les précédents, nous aurons :



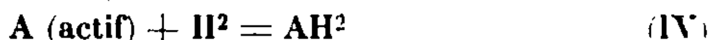
$$Pd^nH^2 + A = [Pd^nH^2]A \qquad (I)$$



$$[Pd^nH^2]A \rightleftarrows Pd^nH^2 + A\ (\text{actif}) \qquad (II)$$



$$A\ (\text{actif}) = A \qquad (III)$$



$$A\ (\text{actif}) + H^2 = AH^2 \qquad (IV)$$

La réation II est une réaction d'équilibre, car A réagissant sur Pd^nH^2, A (actif) doit réagir aussi a fortiori.

La réaction (III) exprime le retour à l'état neutre d'un certain nombre de molécules activées.

On ne peut pas conduire un calcul comme dans les cas précédents car nous ne pouvons faire aucune hypothèse sur les concentrations respectives de A (actif), de Pd^nH^2 et de $[Pd^nH^2]A$; nous raisonnerons par analogie.

Par analogie avec les discussions précédentes la réaction IV doit seule intervenir pour fixer la vitesse d'absorption de l'hydrogène. Cette vitesse dépendra bien de l'accepteur, mais elle ne sera proportionnelle à la pression du gaz que sous la condition d'une con-

(19) Aubel et Bourguel, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1844.
(20) Faillebin, *Ann. de Chimie*, 1925, t. 4, p. 156.
(21) Skita et Wulf, *Ann. de Chimie*, 1927, t. 455, p. 17.

centration en A (actif) constante. Ce sera le rôle de la réaction d'équilibre II de maintenir constante la concentration en molécules activées malgré les pertes dues aux réactions III et IV. La réaction I n'interviendra plus que comme réaction d'appoint pour réparer les pertes en [Pd^nH^2|A et, pourvu qu'elle joue suffisamment vite, la concentration en molécules non actives A n'interviendra pas : la réaction globale sera d'ordre zéro.

Le rôle de la réaction II est donc de maintenir constante la concentration en A (actif) : c'est possible tant que la pression de l'hydrogène n'est pas trop forte. Mais imaginons que cette pression aille en croissant, la demande en molécules actives va aller en croissant parallèlement ; il arrivera fatalement un moment où la réaction II ne pourra plus fournir assez vite les molécules A actives, leur concentration baissera et, alors, la vitesse croîtra moins vite que la pression. Ce moment critique se produira toujours tôt ou tard, à un instant variable avec la nature du composé. Dans le cas du cinnamate d'éthyle le moment critique se produit de bonne heure, c'est pourquoi cet éther se sature avec une vitesse proportionnelle à la pression au début, puis avec une vitesse plus faible. Pour les autres corps, il faudrait prolonger nos mesures au delà d'une atmosphère ; nous espérons pouvoir le faire quand nous aurons pu remonter notre installation bouleversée par un changement de laboratoire.

En tous cas, *la brisure très nette de la courbe $V = f(p)$ du cinnamate montre que la vitesse est imposée par deux phénomènes successifs*, c'est un point important que cette dernière théorie prévoit seule.

Nous pouvons donc aisément satisfaire aux deux premières conditions expérimentales. Reste la troisième : la proportionnalité entre la vitesse et le poids de catalyseur. Pour qu'elle soit réalisée, la concentration en A (actif) dans l'équation IV doit être proportionnelle à ce poids. Est-ce possible? Nous avons vu que c'est le rôle de l'équilibre II de maintenir une alimentation suffisante en A (actif). Or cette dissociation a, à première vue, l'allure d'une dissociation univariante du type carbonate de calcium, où la pression du gaz carbonique est indépendante des poids de carbonate et de chaux. S'il en était ainsi nous ne pourrions pas satisfaire à notre condition. Mais il y a, heureusement, une différence essentielle. Les molécules de CO^2 ne réagissent que sur la chaux, en dehors de cette action leur vie est illimitée. Ici, au contraire, la *vie active* des molécules A est courte ; au fur et à mesure qu'elles s'écartent de la pellicule, ou bien elles rencontrent de l'hydrogène, ou bien elles retombent à l'état neutre. La probabilité d'existence d'une molécule active diminue donc avec la distance au catalyseur. Tout se passera comme si la pellicule était recouverte d'une *atmosphère* de molécules actives dont la hauteur moyenne ne dépassera pas quelques parcours moléculaires. Le volume total d'atmosphère sera proportionnel à la surface catalysatrice, donc au poids de palladium ; la vitesse d'hydrogénation le sera aussi.

Nous pouvons donc satisfaire finalement à toutes les exigences expérimentales.

Conclusions.

Nous avons essayé de tenir compte des particularités suivantes du palladium colloïdal stabilisé par l'amidon :

1° Le catalyseur, sous l'influence de l'hydrogène seul, ne reste pas à l'état colloïdal. Il se rassemble en pellicule.

2° Son activité dépend de la concentration en métal et de la pression initiale du gaz suivant des lois très précises et quasi identiques pour les deux facteurs.

3° Il est capable d'une action sélective très nette. Dans le cas des composés acétyléniques il fixe d'abord deux H, abandonne la molécule, puis la reprend ensuite et termine la saturation avec une vitesse souvent plus grande.

4° La vitesse de catalyse ; *a*) ne dépend pas du poids d'accepteur ; *b*) est exactement proportionnelle au poids de palladium sous des conditions de « préparation » précises ; *c*) est souvent proportionnelle à la pression de l'hydrogène, mais d'autres fois elle croît brusquement moins vite.

5° Le catalyseur réalise ordinairement la cis-addition de deux H sur une triple liaison, mais il peut aussi réaliser la trans-addition, il peut même réaliser des stéréomutations sans hydrogénation.

6° Pendant la catalyse des réactions accessoires peuvent se produire avec une intensité que ne laissent pas prévoir les propriétés habituelles des molécules en jeu.

Ceci nous a conduit à proposer le mécanisme suivant :

Au premier contact entre l'hydrogène et le palladium, au sein de l'eau, le métal est extrait à l'état colloïdal et transformé en une combinaison dont les grains Pd^nH^2 viennent se rassembler en une pellicule homogène et orientée. Dans le cas le plus fréquent d'un accepteur d'hydrogène soluble dans l'eau, la pellicule se localise à la surface de séparation eau-phase organique et présente tous ses Pd^n du côté eau, tous ses H^2 du côté organique. Dans le cas d'un accepteur soluble les fragments de la pellicule restent dispersés mais les deux faces présentent toujours la dissymétrie. Dans tous les cas le coefficient d'agrégation ne dépend que des concentrations en métal et en gaz.

Chaque grain Pd^nH^2 attire une molécule de l'accepteur d'hydrogène A de telle sorte qu'au pavage initial en hydrogène de la face organique de la pellicule, vient se superposer un deuxième pavage de molécule A. Si plusieurs accepteurs sont en présence ou si la molécule peut s'hydrogéner en plusieurs fois, le catalyseur choisit la liaison qui se soudera la première.

Sous des influences diverses, à chaque moment, une partie des liaisons entre Pd^nH^2 et A se rompent et libèrent des molécules A *activées* pour un court instant. La surface catalysatrice est finalement accompagnée d'une atmosphère de ces molécules actives en équilibre avec elle. L'hydrogène sous la force moléculaire, vient réagir dans cette atmosphère, en dehors du catalyseur. Enfin la période de vie active est favorable à la manifestation d'autres actions qui peuvent accompagner et même remplacer l'hydrogénation proprement dite.

N° 22. — L'inflammation des mélanges d'Hydrogène sulfuré et d'air; par P. LAFFITTE et G. BARET.

(7.1.1932.)

En résumé nous avons déterminé en fonction de la concentration en gaz combustible la *courbe des températures d'inflammation* des mélanges d'hydrogène sulfuré et d'air. Cette courbe présente un minimum pour la température de 292° C. et la concentration 13-14 0/0 de SH^2.

La flamme ne s'établit pas instantanément, mais après un *retard* qui est maximum pour les mélanges dont la température d'inflammation est minima.

Jusqu'à 40° en dessous de la température d'inflammation les mélanges sont *lumineux*. Au point d'inflammation et aux températures plus élevées cette luminosité précède l'apparition de la flamme. Sa durée est d'autant plus brève que la température est plus élevée. Son intensité est d'autant plus grande que le mélange est plus riche en gaz combustible.

Dixon et Coward (1) ont étudié les températures d'inflammation de l'hydrogène sulfuré dans l'air par la *méthode du tube concentrique*. Ils ont ainsi obtenu des valeurs comprises entre 346 et 379° C, suivant les vitesses des courants d'air et d'hydrogène sulfuré. Nous nous sommes proposé de déterminer les températures d'inflammation des mélanges d'hydrogène sulfuré et d'air en fonction de la concentration en gaz combustible. Nous avons pour cela employé la *méthode* du *pyromètre* de Mallard et Le Chatelier. Le dispositif utilisé est, à quelques détails près, celui déjà décrit antérieurement (2).

L'hydrogène sulfuré est préparé par décomposition du sulfure de sodium par l'acide sulfurique dilué. Il est ensuite additionné d'air, puis le mélange est désséché par passage lent dans des tubes à anhydride phosphorique d'une longueur totale de 180 cm. environ. Ce mélange désséché est emmagasiné sur le mercure; la variation de sa composition due à la formation de sulfure de mercure est insensible au cours d'une même série d'expériences. Le seul ennui est le noircissement du verre du récipient qui, à la longue, rend moins facile le repérage du niveau du mercure. L'analyse exacte du pourcentage en hydrogène sulfuré dans ce mélange est faite par absorption par la potasse sur la cuve à mercure.

Le tableau suivant donne les températures d'inflammation ($t°$ C.) obtenues, en fonction de la concentration en hydrogène sulfuré pour des teneurs comprises eutre 1,5 et 63 0/0 de SH^2 dans l'air.

TABLEAU L — Températures d'inflammation des mélanges Air-SH^2.

SH^2 0/0	1,5	2,4	4,2	8,1	9,1	12,4	16,0	18,8	25,5	35,0	40,0	43,2
$t°$ C.	370	330	308	292	292	292	297	310	336	365	400	412
SH^2 0/0	43,5	47,5	54,0	57,5	60,1	63						
$t°$ C.	418	433	448	453	465	475						

(1) DIXON et COWARD, *J. Chem. Soc.*, 1909, t. 95, p. 514.

(2) LAFFITTE et PRETTRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. 45, p. 785. Voir aussi PRETTRE, *Thèse de la Fac. des Sciences de Paris*, 1931 et *Ann. Comb. Liq.*, 1931, t. 6, p. 7, 269 et 533.

Ces valeurs ont été obtenues en faisant dans le récipient de combustion un vide préliminaire de 0 mm, 005 de mercure. Si la pression est plus élevée (mais cependant inférieure à 0 mm, 1) on obtient des nombres très voisins des précédents.

En construisant la courbe (fig. 1) des températures d'inflammation en fonction de la concentration on peut noter un minimum à grand rayon de courbure (température 292° C.) très voisin de la composition théorique $2SH^2 + 3O^2$ (14 0/0 d'hydrogène sulfuré dans l'air).

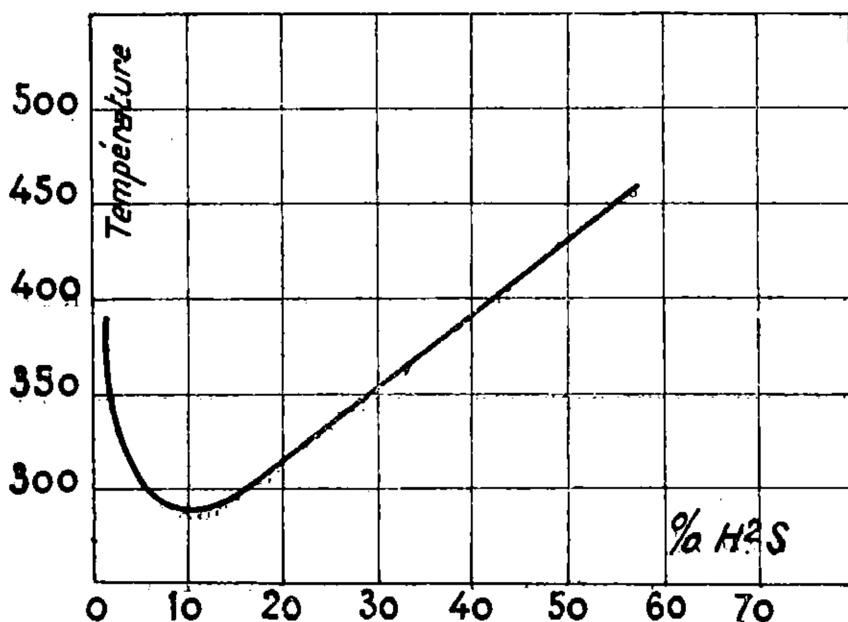


Fig. 1

Ou voit que, comme dans les cas précédemment étudiés, nous avons pu déterminer les points d'inflammation pour des mélanges de compositions extérieures aux limites d'inflammabilité à la température ordinaire (4,4 0/0 - 45 0/0 d'après Jones, Yant et Berger (3)).

Pour les faibles concentrations en hydrogène sulfuré la flamme se propage très rapidement d'une tranche à l'autre du mélange gazeux dans le récipient de combustion. En outre elle est d'une belle couleur bleue assez intense. Ainsi pour une concentration d'environ 6 millièmes de SH^2 la flamme est encore visible malgré le rouge naissant du four.

Pour les fortes concentrations (à partir de 35 0/0 de SH^2) la flamme devient de plus en plus jaunâtre. Elle se propage lentement (durée de combustion : 1 sec. pour le mélange à 50 0/0 de SH^2, 2 sec. pour le mélange à 63 0/0) de la base au sommet du récipient de combustion, où elle vient s'éteindre en formant une sorte de spirale. Enfin son intensité décroît jusqu'à être difficilement perceptible aux environs de la concentration de 70 0/0 d'hydrogène sulfuré. De plus à ces concentrations élevées le soufre forme un

(3) Jones, Yant et Berger, *Ind. Eng. Chem.*, 1924, t. 10, p. 353.

nuage voilant la flamme: il se dépose ensuite dans différentes parties de l'appareil.

Lorsqu'on envoie le mélange gazeux dans le récipient de combustion, si la température de celui-ci est inférieure de moins d'une quarantaine de degrés à la température d'inflammation du mélange, on observe une *luminescence* très nette des gaz. A une température donnée et pour un mélange de composition déterminée, l'intensité de cette luminosité croît, passe par un maximum, puis décroît plus lentement. Les maxima d'intensité sont de plus en plus nets et visibles au fur et à mesure que l'on élève la température. Au point d'inflammation la naissance de la flamme est précédée par l'apparition de la luminosité et le mélange s'enflamme avant que l'intensité de la luminescence ait commencé à décroître.

L'intensité de la luminosité est, en outre, d'autant plus grande que la concentration du mélange en hydrogène sulfuré est plus grande. Or comme d'autre part plus la concentration est élevée, moins la flamme est lumineuse, il en résulte qu'à partir de la concentration de 60 0/0 il devient à peu près impossible de discerner le moment précis où la flamme prend naissance dans le mélange luminescent. C'est pour cette raison que nous n'avons pu faire de déterminations de la température d'inflammation dans des mélanges ayant une teneur en hydrogène sulfuré supérieure à 60 0/0.

Si la température du récipient de combustion est bien supérieure au point d'inflammation du mélange qu'on y introduit, celui-ci s'enflamme aussitôt. Mais si, au contraire, la température est voisine du point d'inflammation du mélange considéré, ce n'est qu'après un *retard* plus ou moins important que l'on observe la flamme. C'est ce que montrent les tableaux II et III relatifs à des mélanges à 47,5 0/0 et 12,4 0/0 de SH^2 (retards *r* en secondes) :

TABLEAU II. — Retards d'inflammation. Mélange à 47,5 0/0 de SH^2.

$t°$ C	440	454	466	508	540	600
r sec.	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75

TABLEAU III. — Retards d'inflammation. Mélange à 12,4 0/0 de SH^2.

$t°$ C.	290	300	316	328	350	466	500
r sec.)	9	7	5	4,5	3	1	0,5

Le retard au point d'inflammation varie avec la concentration du mélange. C'est pour les mélanges ayant les plus faibles températures d'inflammation (minimum de la courbe) qu'il est le plus important, comme on peut le voir d'après le tableau IV (*r* retard à la température d'inflammation).

TABLEAU IV. — Retard à la température d'inflammation.

SH^2 0/0	0,6	1,8	2,9	4,2	9,1	12,4	18,8	25,5	44	47	60
r sec.	1,5	2	3	4	5	9	4	3	3	3	2

D'après ce qui précède lorsqu'on introduit le mélange dans le récipient de combustion au bout d'un certain intervalle de temps on voit apparaître la luminosité dont l'intensité va en croissant, puis le mélange s'enflamme. Le temps précédant l'apparition de la lumi-

nosité (après introduction du mélange dans le récipient) varie avec la température d'une manière analogue au retard d'inflammation. C'est ce que montre le tableau V relatif à un mélange à 4,3 0/0 de SH^2 ; θ_1 (sec.) est le temps après lequel on observe l'apparition de la luminosité, θ_2 (sec.) celui après lequel elle est maxima et θ_3 sa durée totale.

TABLEAU V.

Apparition et durée de la luminosité. Mélange à 4,3 0/0 de SH^2.

$t°$ C	θ_1	θ_2	θ_3
266	2	10	50
251	3	20	70
230	5	30	2 × 60
214	90	—	4 × 60
210	2 × 60	—	5 × 60

(Faculté des Sciences de Nancy, Laboratoire de Chimie Minérale.)

N° 23. — Sur l'existence et sur la répartition de la caféine et de la théobromine dans les organes du Guarana (Paullinia cupana H; B. et K.); par MM. Gabriel BERTRAND et P. de BERREDO CARNEIRO.

(8.1.1932.)

Nous avons prouvé, à l'encontre des assertions de divers auteurs, que la pâte de guarana, préparée par des moyens primitifs ou industriels avec les graines de *Paullinia cupana*, renferme une proportion importante de caféine, sans théobromine ni alcaloïde quelconque (1).

Nous avons tenu à contrôler ce résultat en examinant, non plus la pâte, mais les graines qui servent à sa préparation. En outre, sachant que les racines, les feuilles et les fleurs sont utilisées à peu près dans le même but par les indigènes, nous avons projeté de soumettre toutes les parties de la plante à une étude chimique comparative. Grâce au concours bienveillant du Ministère de l'Agriculture du Brésil, nous avons reçu tous les échantillons nécessaires à ces nouvelles recherches dont nous publions ci-dessous les résultats.

Graines. — D'un poids moyen de 0gr,67, elles sont formées d'environ 83,5 0/0 d'amande et de 16,5 0/0 d'enveloppe.

Les amandes, seules employées pour la fabrication de la pâte, nous ont donné :

Eau (à + 105°)	11,02 0/0
Matières grasses extraites par l'éther de pétrole et fusibles à + 23-24°	2,68
Cendres	2,07
Caféine	3,91

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1931, t. **49**, p. 1093; des erreurs typographiques se sont glissées dans ce mémoire : c'est *P. de Berredo Carneiro* qu'il faut lire au lieu de P. de Berredo de Carneiro, et p. 1095, ligne 23, il faut lire « *sur des échantillons de 20 gr.* » au lieu de « 20 gr. ».

Les enveloppes ou téguments ont déjà été analysés : Peckolt y a trouvé 2,4 0/0 de caféine (2), Tschirch et Grogg y ont signalé en outre de la théobromine (3).

En opérant de la même manière que pour la pâte et les amandes, sur 20 grammes de matière sèche, nous avons dosé 2,29 0/0 d'une substance ayant toutes les apparences de la caféine. Une extraction sur 300 gr. de téguments nous a fourni 6gr,6 de cette substance que nous avons soumis à un fractionnement par l'eau. L'expérience a montré qu'il s'agissait de caféine pure. L'affirmation de Tschirch et Grogg ne doit donc plus être retenue. Il n'y a dans les graines, amandes et téguments, que de la caféine, sans théobromine. Nous n'y avons pas non plus rencontré d'alcaloïde proprement dit, à l'aide des méthodes que nous avions déjà utilisées pour l'examen de la pâte.

Feuilles. — Comme les graines, ces organes ont déjà fait l'objet de quelques recherches : Peckolt n'y a pas reconnu de caféine, mais, à la place, une substance cristalline, inodore, fusible et volatile, qui n'a pas été autrement déterminée (4). Weevers, au contraire, a décelé, par des essais microchimiques, la présence de la caféine dans les feuilles jeunes, mais pas dans les feuilles âgées (5).

Il y a une part de vérité dans chacune de ces observations ; nous avons, en effet, réussi à extraire des feuilles une quantité assez importante de caféine et, beaucoup plus encore, d'une autre substance que nous avons identifiée avec la théobromine. Voici quelques détails sur la méthode dont nous nous sommes servis.

Un kilogramme de feuilles séchées et pulvérisées ont été épuisées méthodiquement, en trois fois, par 30 litres d'eau chauffée d'abord à +50°. On a laissé macérer deux heures chaque fois et on a exprimé le liquide à la presse.

On a précipité les liquides réunis par le sous-acétate de plomb, enlevé le plomb resté dissous par l'acide sulfurique et concentré par distillation sous pression réduite dans un ballon de verre, jusqu'au volume d'un demi litre environ. Il s'est fait un dépôt assez abondant que l'on a séparé par filtration. Ce dépôt contenait une partie des substances désignées plus haut avec un peu de sulfate de plomb et de sulfate de calcium. On l'a redissous dans l'eau bouillante, on a enlevé le plomb par l'hydrogène sulfuré, filtré et concentré. On a obtenu ainsi un second dépôt que l'on a épuisé par l'alcool bouillant. On a filtré pour éliminer le sulfate de calcium et la solution alcoolique, évaporée à sec, a laissé 11gr,2 de substance organique, colorée en jaune rougeâtre.

Les eaux-mères aqueuses du premier et du second dépôt ont été réunies dans une ampoule à robinet de 2 litres et agitées un grand nombre de fois avec du chloroforme dont l'évaporation a fourni

(2) Peckolt, *Sitz. Ber. d. Kais. Akad. Wien*, 1866, t. **54**, p. 462.
(3) Tschirch et Grogg, *Hand. der Pharmakognosie*, 1923, p. 442. Leipzig.
(4) Peckolt, *loc. cit.*
(5) Weevers, *Proceed. Sect. Sci. Konink. Akad. Wetenschap. Amsterdam*, 1929, t. **29**, p. 1048 et 1929, t. **32**, p. 281.

5gr,3 de substance colorée en jaune. On a réuni les deux portions de substance organique et, après les avoir finement pulvérisées, on les a soumise à un fractionnement méthodique par l'eau distillée, à la température du laboratoire.

Pour ce fractionnement, on a employé chaque fois 100 cm^3 d'eau et agité 12 heures à l'aide d'une roue hydraulique. On a laissé ensuite déposer, pris la température, et prélevé 20 cm^3 du liquide décanté et filtré pour déterminer la solubilité et d'autres caractères de la substance dissoute. Enfin, on a évaporé à sec la masse principale de la solution que l'on remplaçait par 100 nouveaux cm^3 d'eau distillée.

Nous avons séparé ainsi neuf fractions. Dès la septième, la solubilité était devenue constante, la substance obtenue par évaporation incolore et son point de fusion situé régulièrement à + 357-355°.

Les six premières fractions ont été de nouveau réunies pour être purifiées ensemble. On les a traitées par l'eau bouillante ; il s'est rassemblé un peu de matière huileuse ou résinoïde que l'on a retenue avec un filtre mouillé ; la solution a été décolorée par du noir animal, filtrée, évaporée à sec, et le résidu repris par l'alcool absolu. Un peu de sulfate de calcium s'est encore séparé. La solution alcoolique a laissé déposer par concentration une très faible portion (0gr,02) d'un produit blanc, micro-cristallin, identique à la substance pure obtenue à partir de la septième fraction. Filtrée de nouveau et évaporée, elle a donné finalement un résidu de caféine presque pure, fondant à + 233-234° et pesant 2gr,97.

D'un autre côté, les fractions 7, 8 et 9 ont été mélangées. On y a joint un reste de substance non dissoute, insuffisante pour saturer les 100 cm^3 d'une dixième opération de fractionnement et dont le point de fusion était identique à celui des principales fractions. Le tout pesait 12gr,03. C'était une substance blanche, cristallisée en aiguilles microscopiques, souvent groupées, de saveur amère. Elle était très peu soluble dans l'eau : 0,030 0/0 à la température de 25°. A chaud, la solubilité était sensiblement plus grande.

De même que la caféine, cette substance commence à se sublimer déjà très nettement au-dessous de sa température de fusion qui, au bloc Maquenne, est située, comme celle de la théobromine pure retirée du cacao, à + 357-358° (6).

Elle donne la réaction colorée de la murexide et précipite, dans les mêmes conditions que sa proche parente, la caféine, avec les réactifs des alcaloïdes. C'est ainsi, en particulier, qu'elle donne avec l'acide silicotungstique, en présence d'acide chlorhydrique à 5 0/0, un précipité microcristallin, jaune pâle, assez soluble à chaud, mais très peu soluble à froid (7).

Ce précipité, lavé à l'eau acidulée et séché à + 130° à poids constant, a fourni par calcination 82,80 et 82.90 0/0 d'acides silicique et tungstique, ce qui correspond bien à un silicotungstate de

(6) Ce point de fusion diffère notablement de celui qui est indiqué dans la littérature chimique.

(7) Gab. Bertrand. Sur l'emploi de l'acide silicotungstique comme réactif des alcaloïdes, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1899, t. 21, p. 434-39.

théobromine de formule : $12\ WO^3.SiO^2.2H^2O.3C^7H^8N^4O^2 + H^2O$ (calculé : 82,72 0/0).

L'analyse élémentaire, par combustion en tube fermé, a d'ailleurs permis de doser dans la substance pure : pour le carbone 47,30-47,28-46,83 et 46,62 au lieu de 46,6, calculé à partir de $C^7H^8N^4O^2$; pour l'hydrogène 4,60-4, 55-4,72 et 4,72 au lieu de 4,4 et pour l'azote (Dumas) 31,30 au lieu de 31,11.

Enfin, le dosage des groupes CH^3 par la méthode de Zeisel (8), modifiée par Herzig et Meyer (9), a donné comparativement (sur 0gr,1 de substance) : avec la caféine des feuilles 22,8 0/0 au lieu de 23,1 et avec la théobromine de même origine 16.46 au lieu de 16,68.

D'après toutes ces expériences, les feuilles de *Paullinia cupana* renferment donc à la fois de la caféine et de la théobromine. Une extraction quantitative, sur 20 gr. de feuilles séchées et pulvérisées, a fourni un résidu chloroformique du poids de 0gr,316, d'où il a été possible de séparer, par différence de solubilité dans l'eau froide, 0gr,076 de caféine et 0gr,240 de théobromine, soit pour 100 gr. de feuilles sèches, 0,38 de la première et 1,20 de la seconde.

Racines. — Nous avons étudié séparément le cylindre central et l'écorce (10). Dans l'une et dans l'autre de ces parties, nous avons trouvé de la caféine, sans théobromine.

Les dosages ont donné ;

Dans le cylindre central..........	0,27 0/0	de caféine
Dans l'écorce....................	1,74	—

Tiges. — Ici encore, nous avons analysé à part le bois et l'écorce (11). Dans le bois il y avait seulement 0,19 0/0 de caféine, mais dans l'écorce il existait, comme dans les feuilles, un mélange des deux composés xanthiques : 0,17 0/0 de caféine et 0,98 0/0 de théobromine.

Inflorescence. — Enfin, nous avons examiné les inflorescences en traitant à part les fleurs et le pédoncule ramifié qui les porte. Dans les deux cas nous avons trouvé de la théobromine et, pour ainsi dire, rien que de la théobromine :

Dans les fleurs.............	1,54 0/0	de théobromine
Dans le pédoncule..........	0,38	—

Il nous a paru seulement, par l'examen microscopique des cristaux obtenus du chloroforme, qu'il y avait des traces de caféine.

En résumé, le *Paullinia cupana* ou guarana renferme à la fois de la théobromine et de la caféine, très inégalement réparties dans ses divers organes.

Dans la feuille et dans l'écorce des tiges, il y a beaucoup de théobromine et une quantité notable de caféine.

Dans la fleur et dans le pédoncule ramifié de l'inflorescence, il

(8) ZEISEL, *Monatsh. f. Ch.*, 1885, t. 6, p. 989 et 1886, t. 7, p. 406.
(9) HERZIG et MEYER, *Monatsh. f. Ch.*. 1894, t. 15, p. 613; 1895, t. 16, p. 589 et 1897, t. 18, p. 379.
(10) Cylindre central 38,5 0/0; écorce 61,5 0/0.
(11) Bois 48 0/0; écorce 52 0/0.

y a aussi beaucoup de théobromine, mais seulement des traces de caféine.

Dans la graine, dans le bois des tiges et dans la racine, il y a de la caféine, mais sans théobromine.

D'après les enseignements de la physiologie végétale et les résultats que nous venons d'exposer, on est en droit d'admettre que la théobromine (ou diméthylxanthine) et la caféine (ou triméthylxanthine) prennent naissance dans les feuilles et dans les cellules chlorophyllées de l'écorce.

Dans les fleurs, le processus synthétique pourrait aussi se réaliser, mais le degré de méthylation de la xanthine ne dépasserait guère le terme théobromine.

Une fois formées, la théobromine et la caféine émigreraient vers les autres parties de la plante. Si dans le bois de la tige, les racines et les graines on ne trouve que de la caféine, c'est peut-être parce que la théobromine y subit une méthylation complète ou parce que, beaucoup moins soluble, elle n'y arrive que difficilement. Il n'est d'ailleurs pas impossible que ces deux causes interviennent à la fois.

La présence d'une proportion importante de théobromine à côté de la caféine dans les feuilles de guarana mérite de fixer l'attention. Dans les feuilles de thé et de maté, dans celles du caféier, de l'*Ilex Cassine* Walt. et de *Neea theifera* Oerst, on n'a rencontré jusqu'ici que de la caféine. Tout au plus Krüger a-t-il réussi à extraire $0^{gr},9$ de théobromine, en combinaison avec l'adénine, de de 50 kg. d'extrait de thé (12). Il y a donc une différence assez grande dans l'intensité des processus de méthylation de la xanthine entre les feuilles du guarana et celles des autres espèces de plantes à caféine.

En dehors de l'intérêt qu'ils présentent au point de vue de la physiologie végétale, ces résultats montrent que les feuilles de guarana doivent avoir sur l'organisme de l'homme une action différente de celle des graines, comme aussi des feuilles de thé et de maté. On pourrait peut-être utiliser les feuilles de guarana comme « aliment d'épargne » d'un type nouveau ou bien encore s'en servir pour la préparation en grand de la théobromine.

(12) Krüger, *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1892, t. **16**, p. 160, et 1895, t. **21**, p. 274.

RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE DES MOLÉCULES ORGANIQUES ET LEUR SPECTRE D'ABSORPTION DANS L'ULTRA-VIOLET

Conférence faite à la Société chimique de France,

Par Mme RAMART-LUCAS

INTRODUCTION.

Les possibilités chimiques d'une substance, soit en ce qui regarde une réaction intérieure à cette molécule, soit en ce qui regarde son action sur d'autres molécules, dépendent évidemment de la manière dont les atomes qui la composent sont associés en groupes fonctionnels à réactions caractéristiques, mais aussi dépendent des positions respectives de ces groupes dans le squelette carboné, ainsi que de leur distance dans l'espace et de leur orientation relative.

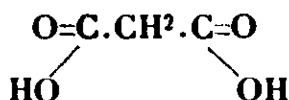
Bref, il y a une dépendance étroite entre la forme ainsi entendue de la molécule et son caractère chimique.

Les formules de structure par lesquelles on représente les molécules organiques mettent en évidence les positions que les atomes occupent les uns vis-à-vis des autres, leur mode de liaison, et par suite les groupements fonctionnels présents.

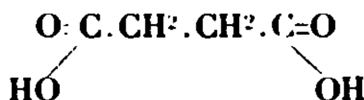
Si chacun de ces groupes avait toujours les mêmes propriétés quelles que fussent la forme et la nature du reste de la molécule, le simple examen de la forme structurale d'une substance organique devrait permettre de prévoir les métamorphoses que l'on peut faire subir à cette substance. Cependant il n'en est pas toujours ainsi, car la stabilité de l'édifice moléculaire et les propriétés de chaque groupe d'atomes sont modifiées par suite de l'influence mutuelle qu'ils exercent les uns sur les autres suivant leur position respective; et les formules telles que nous les représentons sont impuissantes à exprimer ces interactions.

C'est ainsi, par exemple, que rien dans les formules développées par lesquelles on représente les acides malonique et succinique ne permet de prévoir *a priori* les différences importantes que l'on

constate lorsqu'on étudie les propriétés particulières des groupes d'atomes qui forment ces molécules et qui ont pourtant une structure identique pour chacune d'elles



Acide malonique.



Acide succinique.

On sait, en effet, que les propriétés des carboxyles ne sont pas les mêmes suivant qu'ils sont fixés sur le même atome de carbone ou sur deux atomes de carbone voisins, que le groupe CH^2 a dans l'acide malonique ou ses éthers une allure toute différente de celle qu'il a dans l'acide succinique, et enfin que si l'on soumet chacun de ces acides à l'action de la chaleur, l'acide malonique est transformé en acide acétique par élimination de CO^2 alors que l'acide succinique perd H^2O pour donner un anhydride.

Cette influence mutuelle peut s'exercer entre un groupe fonctionnel et un radical qui pourtant ne possède qu'une faible activité chimique comme par exemple un radical alcoyle, et cette influence peut être telle que la vitesse des réactions qui caractérisent la fonction considérée devienne si faible que ces réactions ne puissent être observées (les acétones hexaalcoylées ne donnent ni oximes ni semicarbazones, l'éthérification des acides trialcoylés se fait avec une faible vitesse, etc...).

Et ceci permet de comprendre que, dans les séries homologues, le premier terme possède toujours des propriétés différentes de celles du second et que, par la suite, les propriétés des homologues supérieurs sont plus voisines. On peut en effet concevoir que dans le cas des acides lorsque COOH est lié à un atome d'H (acide formique) la molécule n'a pas les mêmes propriétés que lorsque COOH est lié au groupe CH^3 (acide acétique).

En sorte que l'on ne peut prévoir avec assez de certitude les propriétés des molécules d'après leur formule, que lorsqu'elles ont une structure simple et que les groupes fonctionnels qu'elles renferment n'exercent qu'une faible influence mutuelle, soit par suite de leur nature, soit parce que la distance réelle qui les sépare est suffisante.

Dans certains cas on a pu, à la suite d'un grand nombre d'expériences, établir quelle influence la proximité de radicaux déterminés peut exercer sur l'allure chimique de tel ou tel groupement. On sait par exemple que si le groupe méthylène CH^2 est uni à des radicaux tels que COOH, CN, CO, C^6H^5... les atomes d'H fixés sur ce CH^2 acquièrent une grande mobilité et peuvent être remplacés par des métaux.

Mais à mesure que croît la complexité des molécules, cette connaissance de la variation des propriétés chimiques suivant la constitution devient de plus difficile et incertaine.

De plus, très fréquemment, nous ne connaissons pas ou plutôt nous connaissons imparfaitement cette constitution, cette structure dans l'espace : les formules dites de structure ordinairement employées sont en effet sauf exception (stéréochimie) planes et

autant que possible rectilignes (bien qu'on ne doute pas qu'il n'en est pas ainsi pour les molécules elles-mêmes). Notamment deux groupes peuvent se trouver éloignés si l'on compte leur distance le long de la chaîne carbonée et peuvent être très proches dans l'espace si cette chaîne au lieu d'être plane et rectiligne, se trouve repliée ou enroulée sur elle-même.

Au surplus il pourra arriver que la forme d'un squelette carboné portant plusieurs groupes fonctionnels se trouve modifiée (par exemple par enroulement, déroulement ou torsion) si un nouveau radical, une nouvelle fonction, est introduit sur ce squelette carboné. En sorte que, des réactions intramoléculaires telles que les cyclisations qui dépendent de la distance réelle dans l'espace des fonctions susceptibles de réagir, peuvent être parfois empêchées ou parfois favorisées par suite de ce changement de forme.

On sait, par exemple, que la formation d'anhydride adipique ne s'observe qu'avec certains acides alcoyladipiques. On sait aussi que le chlorure de l'acide hydrocinnamique $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.Cl$ en solution benzénique et en présence de Cl^3Al donne un produit de cyclisation (indanone) $C^6H^4.\lt{}^{CH^2}_{CO}\gt CH^2$ avec des rendements presque quantitatifs alors que, dans les mêmes conditions, le chlorure de l'acide cinnamique $C^6H^5.CH{=}CH.COCl$ donne la benzalacétophénone $C^6H^5.CH{=}CH.CO.C^6H^5$. Ainsi, dans le premier cas, la présence de radicaux alcoyles sur la chaîne qui unit les deux carboxyles dans l'acide adipique a favorisé la cyclisation alors que dans le deuxième cas la présence d'une liaison éthylénique sur la chaîne qui joint les groupes C^6H^5 et $CO.Cl$ a pour effet d'empêcher la formation d'un cycle.

On voit quelles incertitudes présente encore la connaissance de la forme vraie des molécules et les actions entre groupes fonctionnels et, par suite, quelles incertitudes présente la prévision des possibilités chimiques en ce qui regarde les réactions intérieures à la molécule (réactions intramoléculaires, transpositions) et les réactions entre molécules voisines.

Par suite, l'étude de toute propriété qui serait sous la dépendance des mêmes facteurs que le comportement chimique, surtout si cette propriété se prête à des déterminations quantitatives doit conduire à de grands progrès dans la connaissance et l'explication des réactions chimiques.

Or, précisément, l'absorption de la lumière est en dépendance étroite avec les atomes, leur mode de liaison (électrons de valence) et de plus est très sensible à l'influence mutuelle des chromophores.

Le comportement chimique d'une molécule et son spectre d'absorption sont donc fonctions l'un de l'autre et la connaissance du spectre doit permettre de prévoir les possibilités de réactions.

Du seul point de vue de la chimie pure ceci justifierait la recherche de connaissances au reste plus importantes encore pour le physicien désireux de savoir ce que deviennent dans la molécule les électrons périphériques des atomes responsables en même temps de l'absorption des lumières proches du visible et des liens

qui constituent l'assemblage rigide unissant les atomes dans la molécule.

L'étude de cette absorption va être l'objet essentiel de l'exposé qui snit.

CHAPITRE PREMIER

Absorption et réfringence.

1. Une propriété strictement additive, c'est-à-dire pour laquelle intervient seulement l'influence propre de chaque atome ne rendrait évidemment aucun service pour la détermination de la structure des molécules et de leur configuration dans l'espace; tout au plus pourrait-elle, dans certain cas, être employée en analyse. Pour qu'une propriété puisse aider à la connaissance de l'arrangement des atomes dans la molécule, il est nécessaire que cette propriété dépende non seulement de la nature des atomes présents dans cette molécule, mais encore de leur mode de liaison et de leur position respective.

La réfraction est, par suite de la facilité et de la précision des mesures, parmi les propriétés physiques celle qui a été le plus étudiée.

Réfringence. — A l'origine on s'est efforcé de trouver une fonction de l'indice qui fût indépendante de la température et de l'état d'agrégation des molécules, avec la conception que chaque atome agirait sur la « réfringence » ainsi délinie, comme s'il était dans la molécule à l'état de simple mélange. Et cela parut d'abord approximativement exact, en définissant comme « réfringence » le produit par le volume moléculaire $\frac{M}{d}$ de l'une des expressions : $(n - 1)$ (Newton), ou $(n^2 - 1)$ (Gladstone et Dale), ou mieux $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ (Lorenz et Lorentz).

Si une telle recherche présentait de l'intérêt au point de vue atomistique, elle ne pouvait aider la chimie structurale. Un grand progrès fut fait dans ce domaine quand on eut constaté que la réfringence dépend, pour les atomes polyvalents, du mode de liaison de ces atomes; que par exemple l'influence de l'oxygène sur la réfringence n'est pas la même suivant qu'il est lié à un seul atome de carbone (carbonyle) ou à deux atomes de carbone (éthers oxydes).

Ceci permettait déjà de choisir pour un composé telle ou telle formule représentant des isomères de compensation (cétone, énol; cyclane, carbure éthylénique; etc.). Des mesures plus précises, effectuées en plus grand nombre, montrèrent que, non seulement le mode de liaison des atomes a une influence sur l'indice, mais encore que celui-ci varie avec la proximité de doubles ou triples liaisons; on pouvait par exemple observer des « exaltations » dues à la présence de doubles liaisons en position conjuguée (Brühl, v. Auwers, Eisenlohr). L'action mutelle de certains groupements était ainsi mise en évidence.

Ces mesures ne donnèrent lieu à aucune règle quantitative et

servirent simplement à déterminer dans quelques cas les positions respectives de certaines fonctions dans une molécule.

Une série de déterminations effectuées sur des couples d'isomères cis et trans montrèrent que, dans chaque cas, les indices des deux isomères étaient différents. A la suite de ces déterminations, on énonça une loi suivant laquelle des deux isomères cis et trans c'est l'isomère trans qui possède l'indice le plus élevé.

Ceci est un fait important qui montre que l'indice peut varier notablement avec la position relative des groupements dans l'espace.

2. D'autre part, toutes les théories de la réfraction (Helmholtz, Ketteler, etc.), ont expliqué cette propriété comme une conséquence nécessaire de l'existence de bandes d'absorption plus ou moins éloignées, et les formules précises, auxquelles elles ont conduit se sont trouvées suffisamment vérifiées pour que l'on ne puisse douter que l'absorption et la réfraction sont deux propriétés profondément liées. Mais, s'il y a une connexion certaine pour chaque longueur d'onde entre la réfringence d'un corps et l'ensemble de son spectre d'absorption, la théorie de cette connexion est encore trop simpliste pour donner la forme et la position de larges bandes d'absorption dans l'ultraviolet pour un liquide dont on connaît la réfringence dans le visible.

Dans les conditions où l'on mesure communément la réfringence (c'est-à-dire dans le spectre visible et pour une région où le corps étudié se trouve transparent), cette réfringence se calcule correctement en admettant l'addition d'influences séparément attribuables aux groupements présents dans la molécule, à la réserve de certaines « exaltations » de réfringence produites par le voisinage, dans le squelette carboné, de doubles liaisons (et qui, réciproquement, permettraient de révéler un tel voisinage). A part ce cas et celui de l'isomérie cis et trans, la connaissance des réfringences ne renseigne pas sur la position relative des groupes présents dans la molécule. En peu de mots, on peut dire que la réfringence est une propriété peu sensible à l'influence réciproque de ces groupes.

La forme du spectre d'absorption est au contraire excessivement sensible à de telles influences et se trouve donc être une propriété de choix pour analyser finement la structure et la forme d'une molécule organique.

On pouvait tout d'abord songer à étudier l'absorption dans le spectre visible, mais les molécules organiques qui absorbent dans cette région du spectre sont très compliquées, et c'est par l'étude dans l'ultraviolet que l'on a tenté d'obtenir de nouvelles indications, tout au moins qualitatives, sur la structure des molécules et sur leur configuration dans l'espace.

D'autre part, on n'a guère poussé les recherches sur l'absorption que jusque vers 2000 Å (au delà vient une région où rapidement tous les corps deviennent absorbants en sorte que l'analyse des bandes d'absorption dans cette région du spectre a été à peine abordée). Nous nous limiterons donc dans ce qui suit à l'absorption dans cet ultra-violet moyen.

3. *Groupements transparents et groupements chromophores.*

Je rappellerai qu'on peut considérer toute molécule organique comme essentiellement formée d'une chaîne hydrocarbonée (la chaîne pouvant être réduite à un seul atome de carbone) sur laquelle peuvent se trouver des groupes d'atomes (groupes fonctionnels) qui communiquent à la molécule ainsi formée ses propriétés particulières.

J'observerai d'abord que tous les carbures d'hydrogène cycliques et acycliques sont transparents dans le visible et dans l'ultra-violet moyen jusqu'au delà de 1.900 Å.

Sous réserve de généralisation possible je partirai de là et je crois pouvoir énoncer les lois et définitions suivantes :

1° Soit T, un groupe tel que si on l'introduit dans un carbure saturé la molécule résultante est transparente, l'expérience montre qu'il en est ainsi pour tout autre carbure saturé. J'exprimerai cet ensemble de faits en disant que le groupe T est *transparent*. (Tels sont, comme nous le verrons, les groupes $-CH^3$, $-CH^2$, -CH.

2° Soit maintenant A, un groupe tel que si on l'introduit dans un carbure saturé, la molécule résultante est colorée. L'expérience montre alors qu'il en est ainsi pour tout autre carbure saturé : c'est cet ensemble de faits que j'exprimerai en disant que le groupe A est *absorbant ou chromophore*.

Parmi les chromophores ainsi définis, on peut d'abord citer des éléments tels que les halogènes, le soufre, etc. ; puis des groupes monovalents ne contenant pas d'atome de carbone : -NO, $-NO^2$, $-NH^2$, SH, etc.; puis des groupes monovalents carbonés : -CN, -COOH, $-C^6H^5$, $-C^{10}H^7$, etc.; des groupes divalents ; =C=O, =C=S, -CH=CH-, des groupes tétravalents : =C=C=. Plus généralement, un radical de valence *n* est chromophore si, lorsqu'on l'unit à *n* radicaux alcoyles monovalents, la molécule est encore colorée. Par exemple sont chromophores tous les groupes contenant le noyau benzénique (valence 6), le noyau naphtalénique (valence 8), le noyau anthracénique (valence 10), etc.

Dans le cas où le groupe mono-, di-, trivalent, etc., ainsi défini comme chromophore contient des atomes de carbone (=C=O, -COOH, etc.), la molécule formée par la saturation des valences libres par de l'hydrogène sera également colorée.

4. On pouvait s'attendre à ce qu'un groupe chromophore donné eût une couleur définie, la même, dans tous les carbures saturés où on l'introduit. Il n'en est pas ainsi, et cela se conçoit si l'on songe que, du fait que ce chromophore se trouve lié au reste de la molécule, son état interne (donc les périodes de vibration qui définissent la couleur) ne dépend pas seulement de l'enchaînement des atomes qui le constituent mais aussi des actions qui sont exercées sur le chromophore par l'atome ou les atomes auxquels il est fixé

(atomes influencés d'ailleurs eux-mêmes par ceux auxquels ils s'attachent).

On comprend ainsi comment un même chromophore, considéré comme vibrateur, peut prendre des fréquences propres, c'est-à-dire des couleurs différentes, suivant le carbure où il est engagé.

C'est ainsi que le groupe divalent =C=O n'a pas la même couleur suivant qu'il est uni à deux atomes d'hydrogène (formaldéhyde), à un atome d'hydrogène et à un radical méthyle (acétaldéhyde), ou encore à deux groupes CH^3 (acétone). L'absorption du même groupe =C=O change de même, et plus profondément encore, s'il est uni à un hydrogène et à un oxhydryle (acide formique) ou à un groupe CH^3 et à un oxhydryle (acide acétique).

Enfin l'absorption du chromophore =C=O sera encore nettement différente, lorsqu'il est lié à deux radicaux carbonés suivant que ceux-ci sont formés par deux groupes méthyles (acétone) ou par un groupe méthyle et un groupe pseudobutyle (pinacoline) ou encore par deux groupes pseudobutyles (hexaméthylacétone).

Pourtant cette influence ne se poursuit pas très loin de proche en proche. C'est ainsi, comme nous le verrons au chapitre suivant, que tous les corps : $A.CH^2.CH^2.R$, ont sensiblement la même couleur.

Chapitre II.

Absorption dans les séries homologues.

5. *Transparence des groupes* CH^3 *et* CH^2. — Nous avons dit que l'on peut considérer toute molécule organique comme formée d'un squelette carboné qui sert de support aux groupes fonctionnels. Avant d'entreprendre l'étude de l'influence mutuelle des chromophores présents dans une même molécule, suivant leur position respective, par la mesure de l'absorption, il était nécessaire de connaître tout d'abord l'influence exercée par les groupes CH^3, CH^2 qui forment les chaînes carbonées.

Si ces groupements avaient eu une absorption propre ou s'ils avaient modifié par leur présence l'absorption des chromophores, il eût été nécessaire, ou bien d'en tenir compte, ou bien de comparer seulement l'absorption des isomères de position, ce qui eût compliqué considérablement cette étude.

On savait déjà que les carbures d'hydrogène saturés (cycliques ou acycliques) sont transparents pour des radiations de $\lambda < 1900$ Å ; ils servent d'ailleurs de solvants pour la mesure de l'absorption dans l'utraviolet moyen.

Cependant, une loi avait été énoncée d'après laquelle la courbe d'absorption des monoacides et des alcools à chaînes normales de la série grasse se déplace régulièrement vers le visible quand on passe d'un composé à son homologue supérieur (*). Une seconde loi suivant laquelle tous les éthers-sels d'un même acide ont la même

(*) V. Henri, *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 3570, et « Etudes de Photochimie », p. 93 ; Ganthier-Villars (1919).

absorption, semblait en contradiction avec la précédente. On comprend mal, en effet, que si les alcools ont une absorption qui varie avec leur poids moléculaire, ils perdent cette propriété lorsqu'ils entrent en combinaison avec un acide pour former un éther-sel.

On relève les résultats les plus contradictoires quand on consulte les travaux qui concernent cette question de la relation entre l'homologie et la valeur de l'absorption et ceci s'explique aisément par la difficulté avec laquelle on isole les substances organiques à l'état pur.

Parmi les recherches dont les conclusions infirment la première des lois énoncées plus haut, il faut citer : celles de Hantzsch qui, au cours d'une étude sur les acides de la série grasse, observe que l'acide laurique est, au point de vue de l'absorption, très peu différent de l'acide acétique et de l'acide butyrique, et que la courbe d'absorption de l'acide formique est située plus près du visible que celle des autres acides ; il en déduit que l'influence de l'homologie est très faible pour les acides gras (1). Il faut encore citer les observations de Ley (2) qui, ayant mesuré l'absorption des diéthyl, dipropyl, diamylanilines, constate que l'augmentation du poids moléculaire ne provoque qu'un très léger déplacement de l'absorption vers le visible ; et les déterminations de Rice (3) qui montre que les cétones $CH^3CO.CH^2.R$ ont une même valeur du maximum quand R est un radical éthyle, propyle, pentyle, octyle.

Néanmoins, ces divers auteurs ne paraissent pas avoir songé à donner des conclusions d'ordre général.

Il eut été pourtant logique de prévoir que l'influence exercée sur l'absorption d'un groupe fonctionnel par un allongement de la chaîne carbonée devient très rapidement négligeable à partir du second terme de la série.

Lorsque deux groupes d'atomes sont liés directement, l'influence mutuelle qu'ils excercent se traduit en général par une modification profonde de leur absorption propre et le spectre de la molécule où ils sont ainsi fixés peut, comme nous l'avons vu, être entièrement différent de celui de ces mêmes groupes engagés dans d'autres combinaisons.

On peut ainsi expliquer par exemple que si dans $O{=}C{<}^{O.CH^3}_{O.CH^3}$ on remplace un groupe $O.CH^3$ par CH^3, cependant transparent dans toute cette région du spectre, il apparaisse, pour l'acétate de méthyle ainsi obtenu, une bande d'absorption vers 2100 Å. On conçoit également que si dans $CH^3.COOCH^3$ on remplace $O.CH^3$ par CH^3, formant ainsi une molécule de cétone, il se produise une nouvelle modification de l'absorption ($CH^3.CO.CH^3$ possède une large bande entre 3300 et 2300 Å).

Mais si la substitution se fait non pas directement sur le groupe fonctionnel mais sur un atome de carbone voisin comme lorsqu'on passe de l'acide acétique à l'acide propionique, l'effet sera faible

(1) *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 3570.
(2) *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 363.
(3) *Proc. Roy. Soc. London*, 1915, t. **91**, p. 65.

sinoa uni, les deux groupes CH^3 et COOH n'étant plus liés directement (voir chapitre IV).

J'ai de mon côté, avec Mlle Biquard et M. Grunfeld (4), par une étude systématique de l'absorption d'un assez grand nombre d'acides gras à chaîne normale, montré que tous les homologues de l'acide formique ont sensiblement le même coefficient d'absorption pour des longueurs d'onde comprises entre 2500 et 2200 Å (quant à l'acide formique, anormal comme souvent le premier terme des séries, il est plus absorbant que tous ses homologues). C'est ainsi que la courbe d'absorption de CH^3COOH se superpose pratiquement à celle de $CH^3(CH^2)^{12}COOH$.

Je puis encore citer les mesures effectuées dans mon laboratoire et qui ont permis de constater que, dans la série des alcoylphénylcétones, les éthyl, butyl et undécylphénylcétones ont, aux erreurs d'expérience près, la même absorption en solution alcoolique. Le même fait a encore été observé pour les homologues du méthylstyrolène $C^6H^5CH{=}CH.CH^2R$ (R représente un radical alcoyle à chaîne normale), le diphénoxyméthane et le diphénoxydécane (5) ont la même absorption; la courbe d'absorption de l'acide phénoxybutyrique, se superpose à celle de l'acide phénoxyundécylénique, etc.

L'ensemble de tous ces résultats me paraît imposer l'énoncé suivant :

Les groupes CH^3, CH^2 (*et* CH), *sont transparents dans l'ultraviolet, au moins jusqu'à deux mille angströms.*

Par suite, pour cette région du spectre, dans une série homologue à chaîne normale ne contenant qu'un groupe fonctionnel, le poids moléculaire n'intervient sensiblement pas dans l'absorption (le premier terme de la série étant toujours aberrant).

Ce résultat est important pour l'étude de la configuration des molécules puisque l'absorption des séries de composés de formule $A.(CH^2)^n B$ sera, pour *n* supérieur à deux, pratiquement indépendante de la chaîne $(CH^2)^n$ et par suite ne dépendra que de la nature des chromophores A et B et de leur influence mutuelle.

Il est pourtant possible de concevoir, ainsi que nous le verrons par la suite, une modification de l'absorption dans le cas où les molécules à longues chaînes ont une forme enroulée. Mais de toute façon il ne pourrait s'agir du genre d'additivité qu'indiquait l'énoncé de V. Henri.

Disons tout de suite que le remplacement des atomes d'hydrogène par des radicaux alcoyles au voisinage immédiat des groupes fonctionnels peut avoir pour effet de modifier l'absorption de ces derniers, mais ici, encore, l'influence ne se poursuit pas très loin et l'on peut prévoir que tous les termes de chacune des séries suivantes auront sensiblement la même absorption : $A.CH^2.CH^2.R$.

(4) *C. R.*, 1930, t. 190, p. 1196. Les difficultés rencontrées pour purifier les acides fournis par le commerce ont été telles qu'il a fallu réaliser la synthèse de la plupart de ces acides pour les avoir optiquement purs.

(5) Mme Ramart-Lucas et M. Hoch, *C. R.*, 1932, t. 194, p. 96.

R.CH²$\cdot$CH².A'.CH².CH².R; A.CH.(CH².CH².R)²; A.C(CH².CH².R)³.

Enfin, comme dans ce qui va suivre il sera seulement question de l'absorption des corps liquides ou dissous, nous dirons quelques mots de l'influence réciproque des groupements fixés sur des molécules voisines; et nous traiterons rapidement la question des solvants.

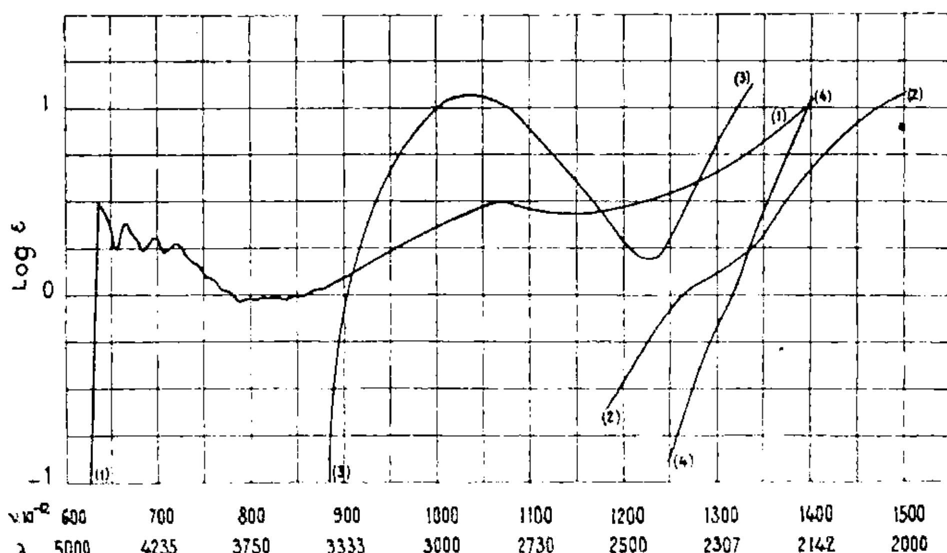
7. *Influence du solvant sur la « couleur ».* — On observe fréquemment que l'absorption d'une substance varie suivant le solvant dans lequel cette substance est dissoute. C'est ainsi que le coefficient d'absorption des acides de la série grasse n'est pas le même suivant qu'ils sont en solution dans l'eau ou dans l'alcool.

Pour certaines cétones, le phénomène se présente avec une importance particulière. Scheibe, qui a longuement étudié cette influence du solvant sur le spectre d'absorption, signale que non seulement la position du maximum de la première bande d'absorption des cétones due au groupe C=O est très différente, mais encore que le coefficient d'absorption pour ce maximum varie suivant les solvants. Je donne ici les positions du maximum (en unités Angström) de la bande ultraviolette et les valeurs du coefficient d'absorption correspondant pour différentes solutions d'acétone (Scheibe) (6).

Solvants.	CCl^4	C^6H^{14}	Ether	$CH^3.CO^2C^2H^5$	$CHCl^3$	CH^2Cl^2	C^2H^5OH
λ_{max}	2795	2790	2774	2755	2770	2757	2720
ε		14,5			18,2		15,5

Solvants.	$CH^3.COOH$	H^2O	ClH, 2,6n	ClH. 10,8n	Acétone pure
λ_{max}	2700	2664	2645	2590	2747
ε		17	17	17,8	15,8

Plus typique encore est la modification que subit par l'action du solvant le spectre d'absorption de certains aldéhydes, tels que



(1) Glyoxal dans l'hexane (Luthy), (2) dans l'eau (Schou).
(3) Chloral » » (Schou), (4) » » (Schou).

Fig. I.

(6) Scheibe *D. ch. G.* 1924, t. 57, p. 1330.

le chloral ou le glyoxal, de cétones telles que le diacétyle qui, en solution dans H^2O, sont transformées en hydrates par fixation d'H^2O sur le groupe carbonyle. L'absorption de ces composés est donc entièrement différente suivant que les mesures sont faites en solution aqueuse ou, en milieu anhydre, dans un solvant indifférent tel que l'hexane ainsi qu'en témoignent les courbes de la *fig*. 1. (*)

Chapitre III

Limitation des règles d'additivité.

8. Ainsi qu'on devait s'y attendre, l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet a confirmé, en ce qui concerne la structure des molécules organiques, les quelques indications données par les mesures de réfringence. Plus généralement on a constaté l'influence mutuelle de certains chromophores, cette influence variant avec leur distance respective et ayant pour effet de modifier leur absorption propre.

Mais toute tentative faite pour prévoir de façon générale, avec quelque précision, le spectre d'absorption d'une molécule possédant plus d'un chromophore, même quand on y connaît l'enchaînement des atomes, a échoué jusqu'à ce jour.

Bien entendu, c'est d'abord le cas pour toute règle d'additivité qui tenterait simplement d'obtenir ce spectre par superposition des spectres dus aux différents groupes. Néanmoins, quelque chose de l'additivité ainsi imaginée subsiste puisque nous venons de le dire au moins pour une certaine région du spectre, nous savons caractériser comme « chromophores « ou comme « transparents » certains groupes. Et nous avons vu à quelles conditions un chromophore donne une même couleur aux termes d'une série.

Dès que deux chromophores sont présents et pas trop éloignés, une perturbation se produit par laquelle la prévision par additivité échoue complètement.

On cherchera naturellement des règles permettant de prévoir cette influence, c'est-à-dire en définitive de prévoir la « couleur » d'un composé contenant plusieurs chromophores.

Je ne connais jusqu'ici qu'un essai dans ce sens, dû à V. Henri, dont on connaît le rôle précieux en ce qui concerne les méthodes de mesures d'absorption et qui a donné aux recherches faites dans ce domaine une impulsion considérable.

Mais, spécialement en ce qui concerne cet essai, je ne puis être d'accord avec ce savant. Il a pensé pouvoir calculer (7) au moyen

(*) Pour les courbes de ce mémoire, les abscisses sont proportionnelles aux fréquences et les ordonnées au log. vulgaire du coefficient ε d'absorption défini par l'équation : $I = I_0 . 10^{-\varepsilon cd}$ (*c* concentration, *d* épaisseur du liquide traversé par le rayon d'intensité I_0).

(7) *Etudes de photochimie*, Gauthier-Villars, 1919, p. 196 et *Tables annuelles de constantes et données numériques*, Gauthier-Villars, 1930, p. 726 où on lit que : « Avec les tables ainsi composées, il est facile de prévoir les spectres d'absorption de plusieurs milliers de corps différents.

de deux constantes empiriques la courbe d'absorption d'un composé contenant deux chromophores A et B pour chacun desquels on est supposé connaître l'absorption. On mesure l'absorption d'un mélange de deux molécules contenant l'une seulement le chromophore A, et l'autre seulement le chromophore B (courbe I); on mesure, d'autre part, l'absorption de la molécule qui contient les deux chromophores A et B (courbe II). La règle de M. V. Henri consiste en ce que l'on peut calculer la courbe II à partir de la courbe I, tout d'abord en cherchant par quel nombre entier il faut multiplier la fréquence des bandes infra-rouges (sans spécifier laquelle) appartenant aux chromophores en question, pour obtenir le déplacement vers le visible de la courbe II par rapport à la courbe I. On multiplie ensuite les ordonnées de la courbe ainsi déplacée par un certain facteur (deuxième constante).

Je suis forcée de dire que cette solution ne convient pas même dans les cas choisis pour établir cette règle à moins de se limiter à une petite partie du spectre mesuré. Naturellement, on peut facilement, grâce au choix de deux constantes, faire coïncider une partie de la courbe II avec une partie de la courbe I, mais l'extension à tout le spectre est incompatible avec les faits. Lorsque deux chromophores sont proches et qu'ils exercent une influence mutuelle, cette dernière a pour effet non seulement de changer la position de leurs bandes d'absorption, mais encore d'en modifier la forme. Ainsi que par exemple on peut le voir sur la figure (2) la forme des courbes du glyoxal (courbe 1), du diacétyle (courbe 2), de l'acroléine (courbe 3) est très différente de celle de l'acétone et de l'acétaldéhyde (courbes 4 et 5). (*)

D'autre part les courbes 6 (diacétyle) et 7 (acétone) sont celles

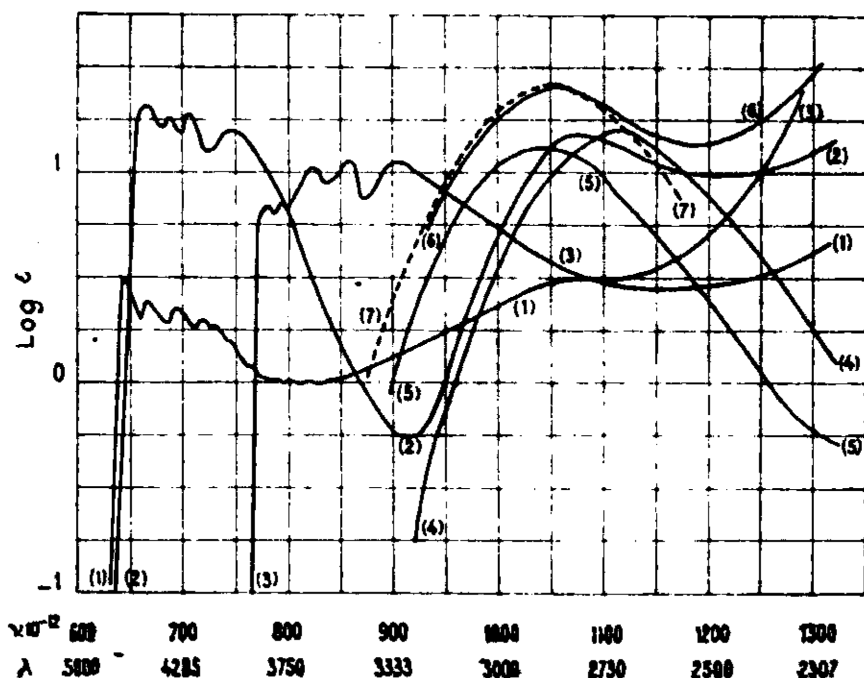


Fig. II.

(*) Ces courbes ont été publiées dans les tables annuelles de constantes et données numériques, Gauthier-Villars, 1930.

qui ont été données pour appliquer au diacétyle la règle précédente. Or, on voit que la coïncidence des deux courbes n'a lieu que sur un espace très restreint, et de plus, sans qu'on en donne de raison, c'est la seconde bande du diacétyle qui a été comparée à la première bande de l'acétone (dont la seconde bande a son maximum (8) vers 1870 Å).

Il s'agit ici de faits d'expérience. Signalons d'autre part que M. Lifschitz, cette fois pour des raisons théoriques (9) a contesté l'exactitude de la règle de M. V. Henri.

En résumé : sauf quand les chromophores par suite de leur nature ou de leur position n'exercent aucune influence mutuelle, on ne peut actuellement calculer dans son entier la courbe d'absorption d'une molécule où l'on connaît pourtant l'enchaînement des atomes.

Chapitre IV

Influence mutuelle de deux chromophores en fonction de leur distance sur la chaîne carbonée.

9. L'étude de l'absorption de divers composés (10) possédant deux groupes chromophores a conduit M. V. Henri à un énoncé assez fréquemment invoqué pour que je le rappelle, savoir :

« Lorsque la molécule d'un corps contient deux groupes chromo-
» phores, ce corps possède les bandes d'absorption caractéristiques
» de ces chromophores ; si ces groupes sont voisins dans la molé-
» cule, la position des bandes d'absorption est déplacée vers le
» rouge, l'intensité de l'absorption n'étant que faiblement modifiée ;
» si ces chromophores sont éloignés les uns des autres dans la
» molécule, la position des bandes n'est pas modifiée, mais la valeur
» de l'absorption est augmentée. »

La première partie de l'énoncé, qui concerne le cas où les chromophores sont liés directement ne se vérifie généralement pas ; dans le spectre du diacétyle, du glyoxal, du diphényle, du styrolène et de ses dérivés, etc., on ne trouve plus pour les deux premiers la bande du carbonyle et pour les derniers celle du noyau benzénique. D'autre part, l'intensité de leur absorption est parfois fortement et non faiblement augmentée (*voir* les courbes des figures II, III, IV, V et VI).

Quand les chromophores ne sont pas liés directement l'un à l'autre, l'énoncé de V. Henri donne une règle qualitative généralement exacte, quant à la position de leurs bandes, sur la façon dont deux chromophores agissent chacun sur l'absorption de l'autre ;

(8) Ley, *Z. f. phys. Chem.*, 1931, t. 12, p. 137-138.

(9) M. Lifschitz. Remarque sur le calcul a priori du pouvoir d'absorption, *Zts. f. Physik. Ch.*, t. 95, p. 126.

(10) Les diacides oxalique, malonique et succinique ; les dicétones ; diacétyle, acétylacétone et acétonylacétone ; les acides-cétoniques pyruvique et lévulique ; enfin quelques acides, cétones et aldéhydes non saturés. Les deux chromophores présents dans ces molécules étaient séparés par au plus deux groupes CH^2 (V. Henri, *Etudes de photochimie*, 1919, p. 174, etc.).

mais pour vérifier sa règle concernant les chromophores « éloignés », ce savant ne cite pas de cas où les chromophores sont séparés par plus de deux CH^2 (ce sont les acides succinique, lévulique, l'acétonylacétone, l'allylacétone). En fait, bien que les bandes des chromophores y soient reconnaissables, on peut voir, sur les courbes d'absorption, que ces composés ont une absorption franchement différente respectivement de celles de deux molécules d'acide acétique, d'un mélange équimoléculaire d'acide acétique et d'acétone, enfin de deux molécules d'acétone. Il y a donc là une extrapolation qui a besoin d'une vérification expérimentale plus complète, que l'on va trouver plus loin.

10. Dans cet ordre d'idées j'ai dirigé des recherches ayant pour objet l'étude de l'absorption de séries de composés de formules générales $A.(CH^2)^n.B$ (A et B étant des groupements chromophores) afin de déterminer comment varie l'absorption de ces substances lorsque n croît régulièrement, et pour quelle valeur de n on n'observe pratiquement plus de variation dans un même sens quand on passe d'un terme au terme homologue supérieur.

Si l'on veut faire une étude semblable il est indispensable: 1° de comparer seulement l'absorption de substances ayant une même structure, c'est-à-dire possédant une même forme du squelette carboné; 2° d'employer un même solvant pour mesurer l'absorption de tous les corps d'une même série; 3° d'effectuer des mesures avec les mêmes concentrations. La loi de Beer ne se vérifie pas toujours.

11. Dans la série grasse, l'étude des combinaisons $A(CH^2)^nB$, où A et B sont des groupes qui absorbent dans l'ultratviolet moyen, ne peut être très étendue. En effet, parmi les groupes fonctionnels formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, seuls le carbonyle des aldéhydes et des cétones et le carboxyle des acides possèdent une absorption sélective se prêtant à des observations faciles dans cette région du spectre. Les autres groupes fonctionnels absorbent dans un ultraviolet plus lointain.

Le groupe $=C=O$ des aldéhydes et des cétones a le grand avantage de posséder une bande d'absorption dont on peut aisément étudier le déplacement. Malheureusement, on ne connaît qu'un petit nombre de dicétones, de dialdéhydes ou d'acides cétoniques dont l'absorption ait été mesurée; de plus, dans les molécules des substances étudiées les deux fonctions sont séparées par au plus deux atomes de carbone. On peut cependant constater que l'absorption de ces molécules n'est pas la somme de l'absorption attribuable à chacun des chromophores présents.

La fonction acide se prête pratiquement beaucoup mieux à une étude semblable, mais le maximum de la bande d'absorption du carboxyle n'est pas facilement accessible, et il faut se contenter d'observer le déplacement de la branche ascendante de la courbe d'absorption des acides.

L'absorption des trois premiers termes des diacides (acides oxalique, malonique, succinique), a été mesurée par V. Henri; il a constaté que la branche ascendante de leur courbe se déplace vers

l'ultraviolet à mesure que les carboxyles s'éloignent l'un de l'autre. Nous avons étudié les homologues supérieurs et nous avons observé que la courbe de l'acide glutarique occupe sensiblement la même position que celle de l'acide succinique.

On peut en déduire que l'influence mutuelle des groupes CO^2H, due à leur position respective sur la chaîne, cesse de varier de façon appréciable dans un même sens dès que deux CH^2 les séparent. Cependant, si l'on compare l'absorption de l'acide succinique et l'absorption de l'acide acétique, on voit que, pour toutes les radiations dont l'absorption a été mesurée, le coefficient d'absorption de l'acide succinique est toujours différent de celui de deux molécules d'acide acétique et que cette différence n'est pas constante (elle est le plus souvent positive, mais pas toujours).

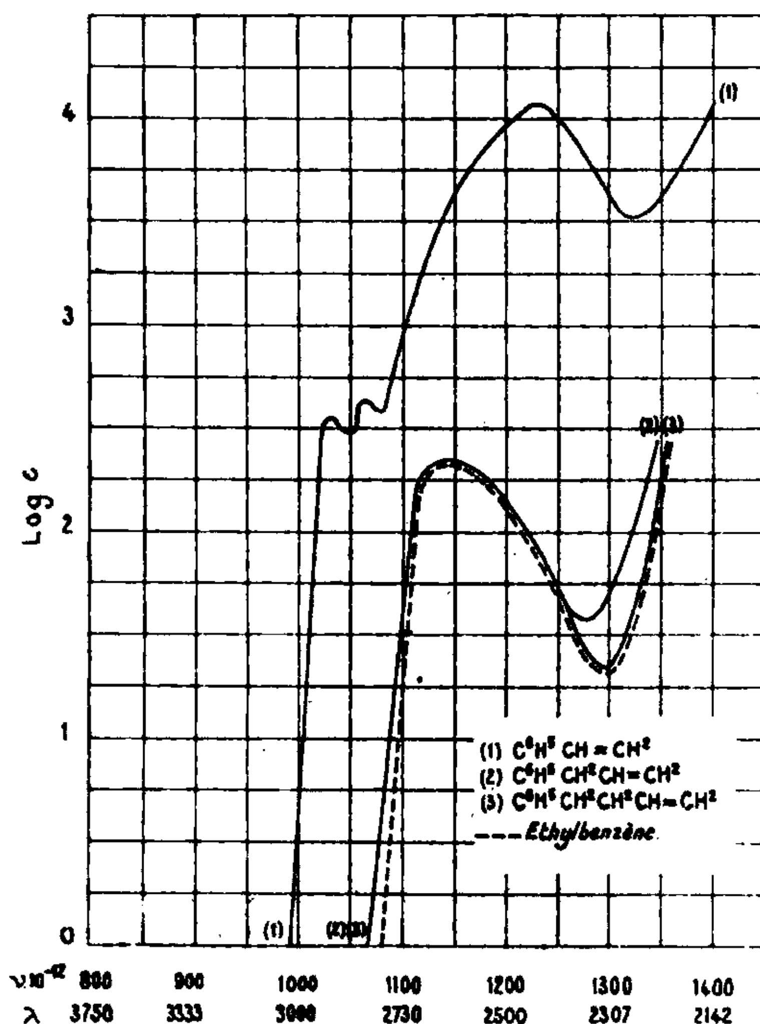


Fig. III.

12. Les séries dans lesquelles un des chromophores au moins est un radical aromatique, comme $C^6H^5(CH^2)^nA$; se prêtent particulièrement bien à l'étude de l'influence mutuelle de deux chromophores. Le noyau benzénique possédant une absorption sélective très caractérisée, il est facile d'observer l'influence réciproque exercée par C^6H^5 et le groupe $(CH^2)^n.A$. Dans ce qui va suivre, ce

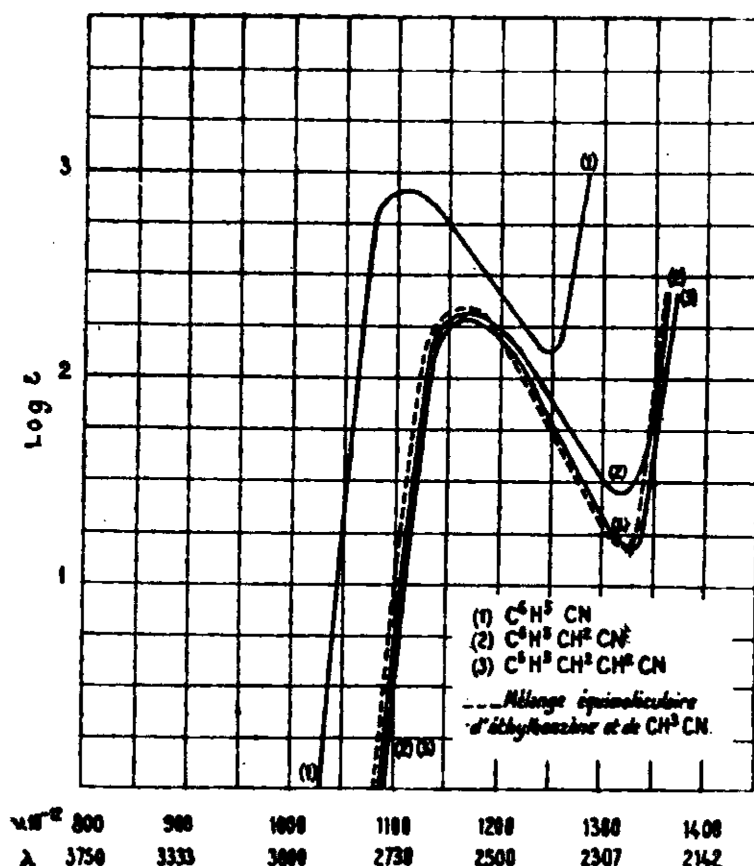


Fig. IV.

n'est pas (sauf pour le diphényle), le benzène qui servira de terme de comparaison mais l'éthylbenzène. On peut considérer, en effet, les substances étudiées comme dérivant de ce carbure dans lequel C^2H^5 aurait été remplacé par $(CH^2)^nA$.

Je donnerai les courbes d'absorption les plus caractéristiques de ces composés sans indiquer les bandes fines du noyau aromatique.

Parmi les séries étudiées je citerai : $C^6H^5.(CH^2)^n.COOH$ et leurs dérivés : éthers, amides, nitriles; $(CH^3)^3.C^6H^2.(CH^2)^n.COOH$; $C^6H^5.O.(CH^2)^n.COOH$; $C^6H^5(CH^2)^n.CO.CH^3$; $C^6H^5(CH^2)^n.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}.CHO$;
$C^6H^5(CH^2)^n.CH{=}CH^2$; $C^6H^5O.(CH^2)^n.O.C^6H^5$; $C^6H^5(CH^2)^n.CH.(COOH)^2$;

Voici, brièvement résumées, les observations faites :

1° *Lorsque les chromophores sont liés directement*, c'est-à-dire lorsque n est nul, l'absorption diffère profondément de ce que donnerait la superposition des couleurs définies pour chacun de ces chromophores dans une chaîne carbonée. Il en est ainsi dans le diphényle, où l'on ne peut plus discerner une seule des bandes fines du noyau benzénique même en solution hexanique. On observe toujours un déplacement de l'absorption à la fois vers le visible et vers l'ultraviolet et une augmentation qui peut être parfois considérable de l'intensité de cette absorption, si on la compare à celle d'un mélange équimoléculaire de deux molécules contenant chacune seulement l'un des chromophores ($C^6H^5CH^2CH^3 + CH^3CO^2H$ pour la première série, etc...).

2°. *Lorsque les chromophores sans être unis directement sont fixes sur le même atome de carbone*, ils reprennent en grande partie leur individualité ainsi qu'on peut le constater pour ceux qui possèdent des bandes sélectives comme les dérivés benzéniques.

Rappelons que l'éthylbenzène possède deux bandes d'absorption principales; la plus proche du visible, en réalité formée par la superposition de plusieurs bandes fines, se trouve située entre 2780 et 2300 Å environ (bande A). La seconde (bande B) qui chevauche partiellement sur la bande A se prolonge dans l'ultraviolet et son maximum ne peut être atteint. L'endroit où les deux courbes A et B se coupent correspond à un minimum d'absorption.

Lorsque l'on introduit à la place du CH^3 de l'éthylbenzène un chromophore tel que -COOH, -COOR, -$CONH^2$; -CN, -C^6H^5 (j'écarte le cas des aldéhydes et des cétones, car la présence d'énols complique le phénomène), on observe que le spectre d'absorption de chacune de ces substances est également composé de deux bandes principales A′ et B′ ayant sensiblement la même forme que A et B. La bande A′, occupe à peu près la même position que la bande A ; on observe seulement parfois une diminution (légère) de l'intensité de l'absorption, un faible recul vers l'U. V. et la disparition de quelques-unes des bandes fines de la bande A. Par contre, B′ subit par rapport à B un déplacement vers le visible plus ou moins important suivant la nature du groupe substituant. En sorte que l'influence mutuelle des chromophores se traduit surtout par une

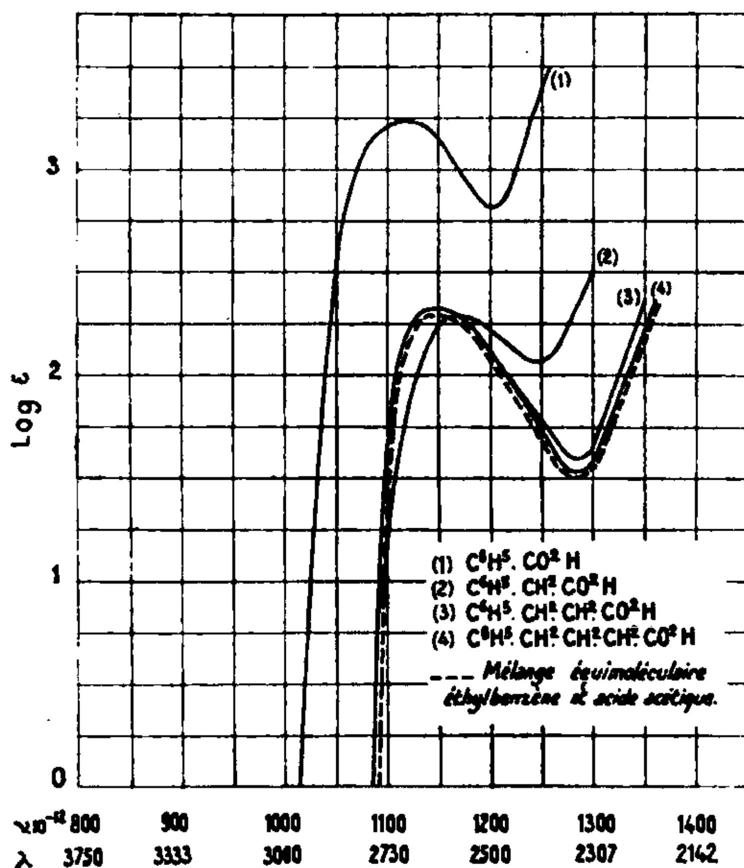


Fig. V.

augmentation du minimum compris entre les deux bandes principales par rapport à celui de l'éthyibenzène.

3° *Lorsque deux atomes de carbone séparent les chromophores*, l'individualité de chacun de ceux-ci est entière et la valeur de leur minimum se rapproche (sans toujours l'atteindre) de la valeur de celui du mélange d'éthylbenzène et d'une molécule contenant le second chromophore.

Enfin, lorsque la chaîne qui unit les chromophores est formée de trois atomes de carbone, l'absorption de chacune de ces substances est pratiquement identique à celle de son homologue inférieur. On peut observer que la courbe d'absorption d'un terme de l'une de ces séries est en général « encadrée » par la courbe de son homologue inférieur.

Les courbes d'absorption des trois premiers termes des séries les plus caractéristiques sont données dans les figures III, IV, V, VI; le quatrième terme se superposant pratiquement au troisième il n'a pas été représenté. Les mesures ont été faites dans l'alcool à la concentration de $n/10$.

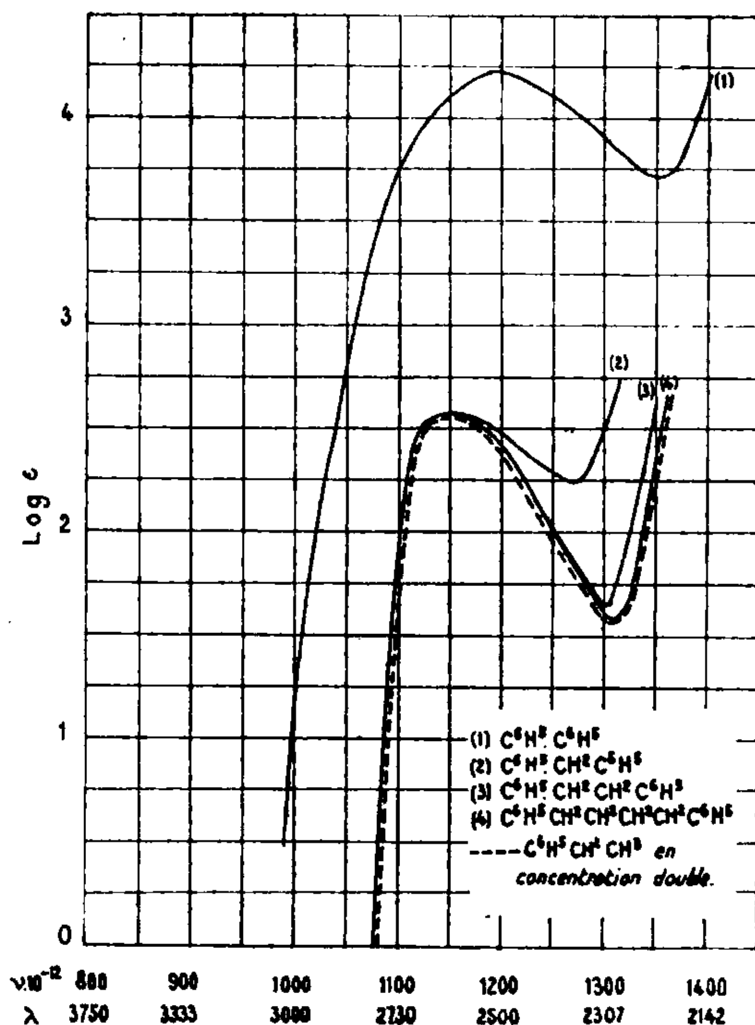


Fig. VI.

En résumé : l'influence mutuelle des chromophores décroît rapidement, à mesure qu'un, puis deux atomes de carbone, les séparent.

Pour certaines séries comme : $(CH^2)^n.(COOH)^2$, $C^6H^5.(CH^2)^n.C^6H^5$. $C^6H^5.(CH^2)^n.CH{=}CH^2$; $C^6H^5(CH^2)^n.COOH$, les termes pour lesquels $n=2$ et $n=3$ se superposent pratiquement et par suite, si ces molécules out des formes droites, les termes supérieurs doivent avoir une absorption identique.

Je signale que lorsque les chromophores sont liés par un atome d'oxygène comme c'est le cas dans les séries $C^6H^5.O.(CH^2)^n.O.C^6H^5$, $C^6H^5.O.(CH^2)^n.CO^2H$ le voisinage immédiat des chromophores a pour effet de diminuer l'absorption au lieu de l'augmenter (11). La bande d'absorption du phénylcarbonate d'éthyle est sensiblement identique à celle de l'éthylbenzène. Son maximum d'absorption est beaucoup plus faible que celui de l'anisol et se trouve déplacé vers l'ultraviolet par rapport à ce dernier.

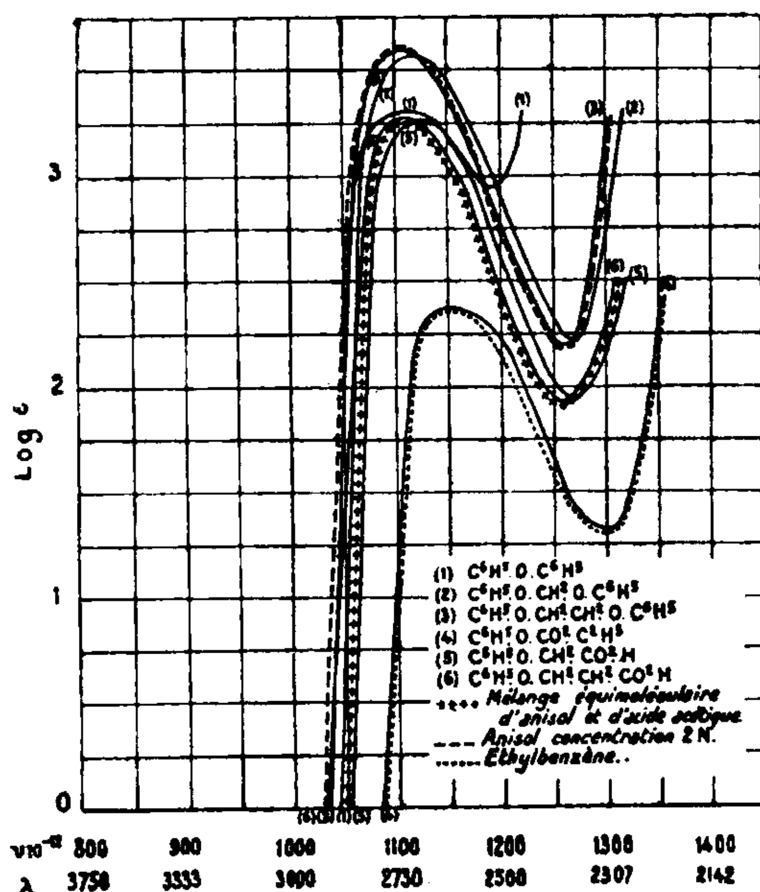


Fig. VII.

Je donne les courbes d'absorption des premiers termes de ces séries dans la figure VII.

Chapitre V.

Configurations spatiales.

13. *Isomères éthyléniques cis et trans.* — Le nombre des isomères cis et trans dont la configuration a pu être déterminée de façon indiscutable est assez restreint. On ne peut en effet assigner en

(11) Mme Ramart-Lucas et M. Hoch, *loc. cit.*

toute certitude à l'un où à l'autre des isomères telle ou telle structure que dans le cas où deux radicaux, fixés chacun sur les deux atomes de carbone doublement liés, peuvent donner directement, par réaction intramoléculaire, une chaîne fermée, comme font par exemple les acides éthylènedicarboniques (acides maléique et fumarique), leurs homologues ou leurs dérivés, les acides orthooxycinnamiques, etc.

Il est possible que certaines déterminations de telles structures basées sur d'autres critériums soient exactes (comme par exemple la configuration de l'acide crotonique établie par v. Auwers), mais on ne saurait se montrer trop prudent dans les conclusions que l'on peut tirer en particulier d'une filiation chimique quand on sait la facilité avec laquelle peuvent s'effectuer, chez ces isomères, des stéréomutations au cours des transformations qu'on leur fait subir, objection qu'on ne peut faire au raisonnement de l'alinéa précédent puisque dans ce cas, l'acide maléique aussi bien que l'acide fumarique devrait donner un même anhydride.

Ce n'est d'ailleurs pas là l'objet de la présente étude et le nombre des couples d'isomères dont la configuration ne fait aucun doute et, pour lesquels on a étudié l'absorption, est suffisant pour savoir si, actuellement, la mesure de cette propriété permet de déterminer de façon générale, les formules respectives des isomères cis et trans.

Je crois utile de préciser les dénominations employées pour désigner ces isomères : l'isomère trans est celui dans lequel les deux groupements les plus électronégatifs fixés sur chacun des atomes de carbone doublement liés sont le plus éloignés ou en position trans. Par suite d'une généralisation bien hâtive, on emploie souvent le terme trans pour désigner l'isomère le plus stable aux basses températures (chaleur de combustion plus faible). De fait, on connaît au moins un cas où la règle ainsi suggérée ne se vérifie pas ; le nitrile isocrotonique (cis) a une chaleur de combustion plus faible que le nitrile crotonique (trans) (12).

14. L'étude de l'absorption des acides maléique et fumarique, citraconique et mésaconique dont la configuration est bien établie, celle des dérivés éthyléniques dihalogénés dont la structure a été déterminée par des arguments chimiques (13), et par des mesures de constantes diélectriques (14), a conduit M.M. V. Henri et Errera (15) à énoncer une règle suivant laquelle « le dérivé trans absorbe toujours plus que le dérivé cis ».

Nous allons voir qu'il est bien loin d'en être toujours ainsi.

Déjà, si l'on examine les courbes des couples d'isomères qui ont été choisis comme exemple pour énoncer la règle précédente, on remarque que pour certains d'entre eux les courbes des deux

(12) Bruylants, *Bull. Acad. Roy. Belg.* Classe de Sciences, 1927 (5), t. **130**, p. 767.

(13) Chavanne, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1912, t. **26**. p. 287.

(14) Errera et Lepingle, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1922, t. **43**, p. 150. — J. Errera, *Ibid.*, p. 154.

(15) *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 2049; 1925, t. **181**, p. 548.

isomères se coupent. C'est ainsi que la courbe de l'acide maléique (cis) est, d'après Magini (16), située plus près du visible que celle de l'acide fumarique (trans) dans la région du spectre comprise entre 3000 et 2640 Å, et c'est seulement entre 2640 et 2400 Å que la règle précédente se trouve vérifiée (mesures qualitatives). D'après V. Henri et Bieleki (17) les courbes d'absorption de ces deux isomères se coupent pour les radiations $\lambda = 2700$ et $\lambda = 2400$ Å. Il en est de même pour les chloroiodoéthylènes : le coefficient d'absorption de l'isomère cis est plus élevé que celui de l'isomère trans pour les radiations $\lambda > 3000$ Å et c'est seulement pour $\lambda < 3000$ Å que le coefficient d'absorption de l'isomère trans est plus élevé que celui du cis.

Il semble alors assez délicat de déterminer ce que l'on entend par « absorber plus ». La question ne soulève aucune difficulté si, dans le domaine spectral étudié, les coefficients d'absorption, ε_1 du corps 1 et ε_2 du corps 2, obéissent pour chaque longueur d'onde à une inégalité telle que, par exemple, $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$.

Mais si les courbes représentatives de l'absorption ε en fonction de la fréquence ν viennent à chevaucher comme dans les exemples précédents, une autre définition est nécessaire.

Il semblerait assez rationnel de considérer alors le coefficient d'absorption moyen défini par :

$$\varepsilon_{moy.} = \frac{1}{\nu_2 - \nu_1} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon \, d\nu$$

qui représente à un facteur constant près, si les limites sont les mêmes, l'aire comprise entre la courbe, l'axe des fréquences et les ordonnées ν_1 et ν_2. [Le classement d'un corps absorbant vis-à-vis de l'autre avec cette définition pourrait se trouver inversé si l'on utilisait la représentation (ε, λ)].

15. On connaît des cas où le coefficient d'absorption de l'isomère cis est, pour la plus grande partie de l'ultraviolet moyen, constamment plus élevé que celui de l'isomère trans, contrairement à la règle sus-énoncée. C'est ainsi que pour les trois couples d'isomères correspondants aux éthers des acides diphényl, diparatolyl, dimétatolyléthylènes dicarboniques, c'est l'isomère cis qui possède la courbe d'absorption le plus près du visible et ceci pour les longueurs d'onde comprises entre 3700 et 2300 Å (18).

J'ajoute que, quelles que soient les méthodes de synthèse employées pour préparer ces dérivés diarylmaléiques et fumariques, c'est l'isomère cis qui se forme presque exclusivement, ce qui incite à penser que, dans cette série, c'est l'isomère cis qui est l'isomère stable aux basses températures.

Un autre exemple, non moins probant, a été signalé par M. Bruylants (19) lors d'une étude sur les relations entre les propriétés

(16) MAGINI, *Journ. de Chim. phys.*, 1904, t. 2, p. 403.
(17) *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 2596.
(18) Mme RAMART-LUCAS et M. J. HOCH, *C. R.*, 1929, t. 189, p. 696 : *Ann. de Chim.*, 1930 (10), t. 13, p. 385.
(19) *Loc. cit.*

et la configuration des dérivés des acides crotonique et isocrotonique.

L'acide crotonique et son amide (trans) vérifient la règle précédente ; leur courbe d'absorption est située plus près du visible que celle de leurs isomères respectifs cis ; mais, si l'on passe au nitrile ou constate une inversion. M. Bruylants, se basant sur les mesures de l'absorption dans l'ultraviolet et sur la chaleur de combustion du nitrile (P. E. 121°), obtenu à partir de l'acide crotonique, lui avait tout d'abord attribué la formule cis. Par la suite, il a pu montrer qu'il n'en est rien et que ce nitrile a la configuration trans (19).

Ce savant en conclut : « qu'il serait imprudent de se baser exclu- » sivement sur les propriétés physiques de paires d'isomères » géométriques pour fixer leur structure. On remarque nettement » ici que c'est à la nature du groupe fonctionnel lié à la soudure » oléfinique tout autant qu'à leur distribution stérique ou même » davantage qu'il y a lieu de rattacher les différences dans les » propriétés physiques d'isomères géométriques. Ainsi, lorsque » dans les acides crotoniques et isocrotoniques, on substitue le » carboxyle par CN, certaines propriétés en sont à ce point affec- » tées, que cela ferait supposer une filiation inverse ; du moins, » en est-il ainsi dans le cas présent pour l'absorption dans l'ultra- » violet et pour la chaleur de combustion ».

Enfin, dernièrement (20), M. Castille a constaté que les nitrile et amide angélique (cis) ont un coefficient d'absorption plus faible que les dérivés trans, tandis que c'est l'inverse pour les acides.

De l'ensemble de ces faits, il ressort que l'étude de l'absorption des isomères cis et trans ne peut servir de la façon que l'on avait pensé pour déterminer la configuration de ces isomères.

16. Si la mesure de l'absorption dans l'ultraviolet ne permet pas actuellement d'attribuer telle ou telle structure aux stéréoisomères éthyléniques, leur étude a pourtant permis d'observer un fait très important : leur absorption n'est pas la somme d'absorptions individuellement attribuables aux chromophores et à la liaison éthylénique et, de plus, ils n'ont pas la même couleur.

Déjà, M. Errera (21) s'était étonné de la différence de coloration dans l'ultraviolet des isomères cis et trans dihalogénés éthyléniques, et il avait attribué cette différence soit « à une influence » relative des atomes les uns sur les autres : dans la forme cis, les » deux halogènes étant plus rapprochés doivent s'influencer » davantage que dans la forme trans où ils sont antipodes ; ou bien » comme l'absorption dans l'ultraviolet est surtout déterminée » par la liaison éthylénique, on peut supposer que c'est lorsque » les deux halogènes se gênent le moins (position trans) que leur » influence sur la liaison peut être la plus forte ».

Je supposerai que la différence d'absorption reste bien due aux chromophores, mais que ces chromophores ont modifié leur

(20) CASTILLE, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1930 (5), t. **16**, p. 817.
(21) *Loc. cit.*

absorption par une influence mutuelle dont je chercherai à définir le caractère.

Considérons deux stéréoisomères possédant, sur chacun des atomes de carbone doublement liés, un seul groupement chromophore dans l'ultraviolet moyen et que nous désignerons par X. On peut sans inconvénient représenter chacun de ces composés dans le plan par les formules suivantes :



Si l'influence mutuelle des chromophores se transmettait le long de la chaîne, à la façon d'une influence électrique, il n'y aurait aucune différence dans l'absorption de ces isomères puisque, pour chacun d'eux, la longueur de la chaîne qui unit les chromophores est la même.

Il faut donc, pour expliquer la couleur différente de ces isomères, faire intervenir l'influence mutuelle des chromophores suivant leur position respective dans l'espace.

Si cette influence était seulement fonction de la distance réelle des chromophores, le coefficient d'absorption devrait être constamment plus élevé pour celui des deux isomères dans lequel les chromophores sont les plus voisins, c'est-à-dire pour l'isomère cis. On a vu en effet dans le Chapitre précédent que l'absorption a une valeur maximum lorsque deux chromophores sont liés directement et que cette valeur diminue rapidement quand la distance qui les sépare augmente. Il s'ensuit que l'influence de la distance spatiale des chromophores ne suffit pas encore à expliquer que, dans certains cas, l'isomère trans possède un coefficient d'absorption plus élevé que son isomère cis. Il semble donc que doive intervenir leur orientation, comme nous allons le comprendre au chapitre VI.

17. — *Diastéréoisomères*. On sait d'autre part que, si l'on supprime la double liaison des molécules (I) et (II), en fixant sur chacun des atomes de carbone d'abord doublement liés un radical ou un élément monovalent R et R' (autres que X et H), on peut obtenir deux stéréoisomères (un racémique et un inactif par nature si les deux radicaux sont identiques, et deux racémiques s'ils sont différents) ayant, dans leurs propriétés, des différences qui proviennent nécessairement de ce que la configuration spatiale de ces deux isomères n'est pas la même.

Et, puisque la différence dans l'absorption des isomères cis et trans n'est pas due à la liaison éthylénique, mais à la disposition spatiale respective des deux chromophores qui s'influencent à distance, on peut prévoir que deux stéréoisomères tels que, par exemple, un racémique et un inactif par nature, deux stéréoisomères cis et trans cycliques saturés auront aussi des « couleurs » différentes.

Cette prévision ne paraît pas avoir été énoncée, et deux cas seulement ont été étudiés (sans considérations théoriques) : le couple des acides tartriques, inactif par nature et racémique, pour lesquels

M. Stewart (22) et M. Byk (23) trouvent des différences dans l'absorption, et le couple des éthers dibenzoylsucciniques, racémique et inactil par nature, qui, d'après W. N. Hartley (24), ont la même absorption.

En conformité avec les idées précédentes, nous avons trouvé avec Mlle Biquard (25) des différences pour cinq couples de stéréoisomères qui sont : 1° les acides diphénylsucciniques racémique et inactif; les éthers des acides précédents; 3° les diphényl-2.3-butanediols-2.3 (isomères α et β) fondant respectivement à 118° et 124°; 4° les diphényl-1.2-diméthyl-1.2-époxy-éthanes fondant respectivement à 106° et 53°; 5° les deux anisyl-1-phényl-2-butanediols-1.2 fondant à 94° et à 113°.

Chapitre VI.

Explication de l'influence mutuelle des chromophores

18. Aucune interprétation de l'influence mutuelle de deux chromophores n'avait encore été proposée lorsque R. Lucas (26) cherchant à expliquer les faits qui précèdent et ceux qui suivent, a réussi à en donner (en ce qui concerne le déplacement de l'absorption, mais pas encore en ce qui concerne la variation de l'intensité d'absorption) une explication selon la théorie électromagnétique de l'absorption, explication qui suit et qui se trouve en accord avec les faits observés.

Dans les théories classiques de l'absorption et de la réfraction, on considère ces propriétés comme dues à la présence d'oscillateurs à l'intérieur de la molécule. Divers travaux, ceux de Drude en particulier, rendent vraisemblable que, dans le domaine ultraviolet, ces oscillateurs sont formés par des électrons susceptibles de vibrer autour de leur position d'équilibre.

D'autre part, la théorie des biréfrigences électrique et magnétique, développée par Langevin, ainsi d'ailleurs que différents faits expérimentaux, s'accordent avec l'idée qu'en général ces oscillateurs sont caractérisés par une direction de vibration liée à la molécule et entraînée par celle-ci dans ses mouvements. Aucune raison ne s'oppose à ce que les chromophores, porteurs de ces oscillateurs électroniques, ne soient caractérisés chacun dans le cas le plus simple, par un oscillateur du genre précédent, les positions d'équilibres étant à une distance fixée, et les directions de vibration faisant entre elles des angles déterminés. Chacun de ces oscillateurs, s'il était seul, serait caractérisé par une certaine fréquence propre, mais il est clair que les oscillations de l'un des vibrateurs correspondant à un chromophore vont retentir sur les oscillations de l'autre, autrement dit il y aura *couplage*, pour employer un terme utilisé dans des circonstances analogues dans l'étude des circuits oscillants électriques.

(22) Stewart, *Journ. Chem. Soc.*, 1907, t. **91**, p. 1540.
(23) Byk, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 1907, t. **61**, p. 1.
(24) W. N. Hartley, *Journ. Chem. Soc.*, 1910, t. **77**, p. 498.
(25) *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 186.
(26) R. Lucas, *C. R.*, 1930, t. **190**. p. 1497.

La théorie du fonctionnement des oscillateurs ainsi couplés placés dans le champ électromagnétique de l'onde est assez simple avec l'ancienne mécanique. En première approximation, pour chaque oscillateur, le champ variable produit par l'électron mobile et les charges positives fixes est analogue à celui d'un doublet électrique et cette assimiliation simplifie beaucoup le calcul. Appelons δ et δ' les directions de vibration des électrons de charge m et distants en moyenne de r. Soient α, β, γ et α', β', γ' les cosinus directeurs des directions δ et δ', a, b, c, ceux du champ électrique de l'onde lumineuse.

Désignons par k et k' les forces élastiques de rappel. Les équations du mouvement des électrons qui, vibrant séparément, seraient les suivantes ;

$$m\frac{d^2s}{dt^2} + ks = eh(\alpha a + \beta b + \gamma c)$$

$$m\frac{d^2s'}{dt^2} + k's' = eh(\alpha' a + \beta' b + \gamma' c)$$

s et s' désignant les déplacements sur δ et δ' deviennent, en tenant compte du couplage,

$$m\frac{d^2s}{dt^2} + ks = e\left[h(\alpha a + \beta b + \gamma c) + \frac{es'}{k_0 r^3}(\alpha\alpha' + \beta\beta' + \gamma\gamma')\right]$$

$$m\frac{d^2s'}{dt^2} + k's' = e\left[h(\alpha' a + \beta' b + \gamma' c) + \frac{es}{k_0 r^3}(\alpha\alpha' + \beta\beta' + \gamma\gamma')\right]$$

k_0 désigne ici la constante diélectrique du vide. Nous avons admis, pour simplifier, que le champ électrique a la même valeur aux deux points où se trouvent les oscillateurs. Ceci est pratiquement vérifié pour les longueurs d'onde de l'ultraviolet qui sont grandes par rapport à celle des molécules. Les équations précédentes lorsqu'on élimine la variable s ou s', fournissent une équation donnant les fréquences propres ν et ν' de l'ensemble. On trouve ainsi :

$$\left.\begin{matrix}\nu' \\ \nu\end{matrix}\right\} = \sqrt{\frac{f^2 + f'^2}{2} \pm \sqrt{\frac{(f^2 - f'^2)^2}{2} + \varphi^4}}$$

f et f' désignent les fréquences propres d'oscillations des chromophores vibrant isolément :

$$4\pi^2 m f^2 = k \quad \text{et} \quad 4\pi m f'^2 = k'$$

φ est défini par :

$$\varphi^2 = \frac{e^2}{4\pi m k_0 r^3}(\alpha\alpha' + \beta\beta' + 2\gamma\gamma')$$

il y a modification des valeurs des fréquences propres de la manière suivante. Si l'on considère les deux fréquences f et f' et les deux fréquences ν et ν', les valeurs f et f' seront encadrées par les valeurs ν et ν', il y a éloignement des valeurs des fréquences d'oscillations (ou d'absorption) sous l'influence du couplage. Dans le cas particulier où les deux chromophores sont identiques $f=f'$, on voit que la fréquence d'absorption unique sera remplacée par

deux fréquences, l'une plus grave, l'autre plus aiguë. Le rôle du couplage se trouve précisé par le terme φ^2 qui montre l'influence de la distance spatiale r qui sépare les chromophores et l'influence des directions de vibration. L'influence du couplage décroît très vite avec la distance, le rôle de l'orientation est tel que la quantité :

$$\varphi^2 = \frac{e^2}{4\pi^2 m k_0 r^3}(\alpha\alpha' + \beta\beta' + 2\gamma\gamma')$$

peut varier entre la valeur zéro lorsque les directions de vibration sont perpendiculaires entre elles et la valeur maxima :

$$\varphi^2_{max.} = \frac{e^2}{2\pi m k_0 r^3}$$

lorsque les directions des variations coïncident avec la droite joignant les résonateurs.

Ordres de grandeur. — Prenons le cas simple de deux chromophores identiques, porteurs d'oscillateurs électroniques distants en moyenne de 3 Å (environ deux fois le diamètre d'un atome de carbone) ; la fréquence propre de ces résonateurs étant : $f = f' = 1{,}51.10^{15}$ sec. ce qui correspondrait à une fréquence d'absorption située à $\lambda = 2000$ Å. Dans le cas d'un couplage maximum, on trouve pour les deux nouvelles fréquences $\nu = 1{,}66.10^{15}$ et $\nu = 1{,}32.10^{15}$ soit en longueurs d'onde $\lambda = 1800$ Å et $\lambda = 2250$ Å environ. Au cas où la distance précédente de 3 Å séparant les deux chromophores se trouverait doublée (avec la même orientation) les deux nouvelles longueurs d'onde λ et λ seraient respectivement 1970 Å et 2030 Å environ. (C'est bien l'ordre de grandeur qui correspond aux mesures). On voit le rôle considérable de la distance des chromophores sur les fréquences d'absorption.

Il ressort de ces considérations que l'absorption doit constituer un réactif particulièrement sensible aux changements de structure des molécules.

Nous venons de comprendre que deux chromophores, considérés comme vibrateurs, et dont l'état interne est regardé comme défini prennent, par couplage, du fait de leur voisinage et de leur orientation réciproque, des fréquences de vibration qui diffèrent de celles qu'ils possèdent quand ils sont suffisamment éloignés. Mais, bien entendu, et de plus, les causes qui font qu'un groupe transparent attaché à un groupe chromophore contribue à définir l'état intérieur de ce chromophore, de même il est certain que deux chromophores, s'ils s'attachent l'un à l'autre, modifieront leur état intérieur, déformation à laquelle viendra s'ajouter un couplage très énergique.

Chapitre VII.

Enroulement des molécules.

19. Ainsi nous devons admettre que l'influence mutuelle de deux chromophores dépend de leur nature et de leur *distance absolue*, et que cette influence mutuelle peut être décelée par la mesure de

l'absorption. Dès lors, l'étude des spectres d'absorption doit permettre de montrer que les molécules n'ont pas toujours une forme allongée, et c'est bien ce que beaucoup de faits chimiques semblent prouver.

1° *Arguments d'ordre chimique.* — On sait, en effet, que certaines réactions intramoléculaires se font plus facilement que les mêmes réactions entre molécules voisines (formation de lactones, de lactames, d'anhydrides d'acides, etc.). Ces réactions intramoléculaires se font avec une facilité variable non seulement suivant le nombre d'atomes de carbone qui séparent les deux fonctions, mais encore suivant le nombre et la nature des autres groupements présents.

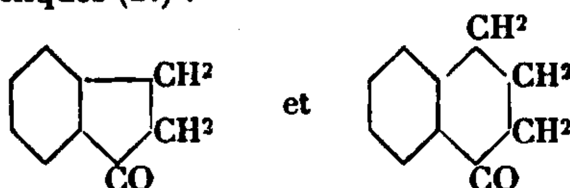
Parmi de bien nombreux exemples, je citerai celui des acides alcools qui, si la chaîne carbonée qui les unit n'est formée que de CH^2, ne donnent pas de lactones lorsque les deux fonctions sont en 1-2 et en 1-3 ; mais si elles sont en 1-4 et en 1-5, les lactones se font avec une vitesse telle qu'il est parfois impossible d'isoler l'acide alcool. Lorsqu'un plus grand nombre d'atomes séparent les deux fonctions, sauf dans des cas assez rares, il ne se forme plus de lactones.

Plus probant encore est l'exemple suivant : normalement, les chlorures d'acides se condensent avec les carbures aromatiques, le benzène par exemple, pour donner des cétones selon :



$$R.CO.Cl + C^6H^6 \rightarrow R.CO.C^6H^5 + ClH$$

Si le radical R renferme un noyau benzénique, la réaction se fait normalement avec $C^6H^5.CO.Cl$ et $C^6H^5.CH^2.CO.Cl$; mais pour les deux homologues supérieurs $C^6H^5.(CH^2)^2.CO.Cl$ et $C^6H^5.(CH^2)^3.CO.Cl$, la réaction ne se fait plus entre molécules voisines, mais sur la même molécule et il se forme, même en solution benzénique, des cétones cycliques (27) :



Or, on admet actuellement que les molécules de solvants forment un « cortège » aux groupements fonctionnels. Si le groupement COCl n'était pas au voisinage immédiat du radical phényle, on ne s'expliquerait pas que la condensation n'ait pas lieu entre ce COCl et l'une des molécules de benzène qui l'entourent. Si l'on introduit une double liaison en α vis-à-vis de COCl la forme de la molécule change et la réaction s'effectue entre deux molécules voisines :



$$C^6H^5CH = CH.COCl + C^6H^6 \rightarrow C^6H^5CH = CH.COC^6H^5 + ClH$$

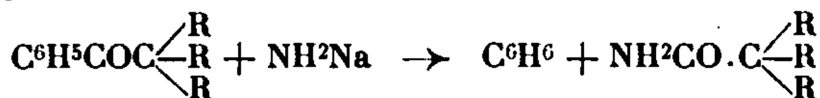
Enfin, ce citerai une série de cas particulièrement intéressants puisqu'ils mettent en évidence à la fois par des arguments chimiques et par des mesures d'absorption la proximité de certains

(27) Mlle AMAGAT, *Bull. Soc. chim.*, 1927 (4), t. 41, p. 940.

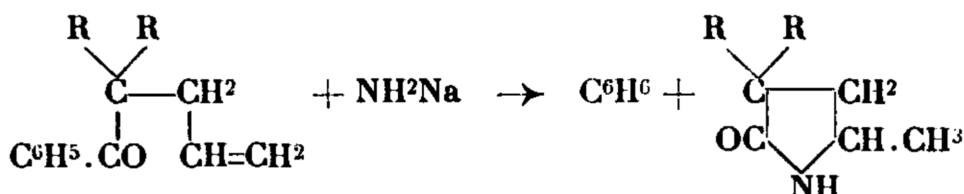
radicaux dans l'espace alors qu'ils sont éloignés sur la chaîne carbonée; il s'agit des dérivés allylés des cétones.

La proximité spatiale de la liaison éthylénique et du groupe cétonique est mise en évidence par les réactions de cyclisation qui s'effectuent sous l'influence de l'amidure de sodium.

Lorsqu'on traite les trialcoylacétophénones par NH^2Na, il se forme, par scission de la molécule, une trialcoylacétamide et du benzène :



Lorsque l'un des radicaux est un radical allyle, il se forme exclusivement une imide cyclique : une pyrolidone :



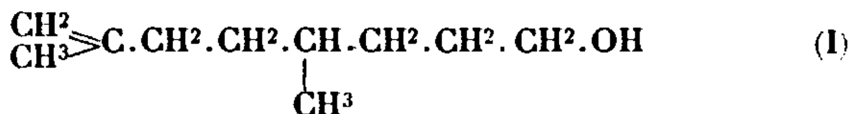
ce qui indique bien la proximité dans l'espace des groupements CO et $CH=CH^2$.

Ce voisinage des deux groupements CO et $CH=CH^2$ se manifeste par ailleurs de telle sorte qu'on ne peut supposer que le rapprochement de ces fonctions n'a lieu que lorsque la rupture s'effectue sous l'influencc de NH^2Na.

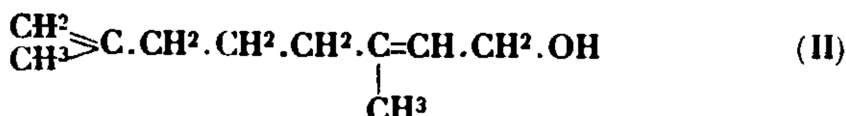
En effet leur influence mutuelle, paralyse leurs caractères chimiques et certaines des réactions ordinaires de la fonction cétone ne peuvent plus s'effectuer (28).

C'est ainsi que, contrairement aux trialcoylacétophénones qui donnent des oximes et des semicarbazones, les allyldialcoylacétophénones ne se combinent ni avec l'hydroxylamine ni avec la semicarbazide, la présence de la double liaison, cependant éloignée sur la chaîne a donc une influence sur le groupe cétonique : or, comme nous le verrons par la suite, cette influence mutuelle est révélée par l'absorption.

20. 2° *Arguments d'ordre spectral.* — Arno Muller avait déjà observé (29) que le coefficient d'absorption du citronnellol (I) qui ne possède qu'une seule liaison éthylénique est, pour la plus grande partie de la région spectrale étudiée, supérieur à celui du géraniol (II) qui en possède deux (30) :



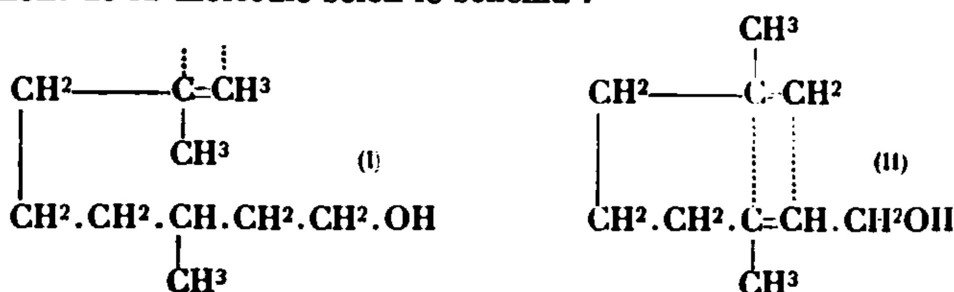
(28) HALLER, BAUER et Mme RAMART, *Ann. Chim.* 1924 (10), t. **11**, p. 270.
(29) *D. ch G.*, 1921, t. **54**, p. 1466.
(30) Ce fait est confirmé par les mesures effectuées récemment sur ces composés par M. SAVART, *Bull. Soc. chim.*, 1929 (4), t. **35**, p. 398.



(II)

Ce fait est d'autant plus frappant que les deux molécules ont exactement la même structure et que le géranioi ne diffère du eitronnellol que par une liaison éthylénique en pins, liaison éthylénique dont la position vis-à-vis de la fonction alcool est la même que dans l'acool allylique. Or on sait, que la courbe d'absorption de l'alcool allylique est déplacée vers le visible de plus de 150 Å par rapport à celle du propanol.

Pour expliquer cette anomalie, Arno Muller suppose un enroulement de la molécule selon le schéma :



les deux liaisons éthyléniques du géranioi (II) sont alors proches l'une de l'autre et leur influence mutuelle a pour effet de modifier leur absorption propre.

Cet exemple est d'autant plus intéressant que l'on connaît la facilité avec laquelle ces substances se cyclisent.

21. Ce qui précède suggère un enroulement de la molécule ayant pour effet de rapprocher (autant que le permet la rigidité des valences et sans doute périodiquement suivant le nombre d'atomes qui les séparent) les groupes fonctionnels ceux-ci pouvant se trouver parfois plus proches alors qu'une chaîne plus longue d'atomes de carbone les sépare.

Dans le cas où les molécules s'allongent au maximum, compte tenu de l'angle que paraissent faire deux valences consécutives et ont par suite des formes telles que l'absorption de chaque terme d'une série homologue $A.(CH^2)^n.B$ (A et B étant des groupements chromophores) doit varier de façon continue dans un même sens à mesure que l'on monte dans la série, puisque la distance qui sépare A et B croît avec n; et ceci se traduirait comme dans l'hypothèse où la transmission de l'influence électrique se fait le long de la chaîne par un déplacement régulier, dans un même sens, de la courbe d'absorption, à mesure que n augmente, jusqu'à ce que l'influence mutuelle des chromophores cesse de varier quand on passe d'un terme au terme homologue supérieur. A partir de ce terme, tous les homologues supérieurs auraient la même absorption, comme cela a lieu dans les séries homologues contenant un seul chromophore.

Si, au contraire, la molécule subit un enroulement en sorte que la distance réelle qui sépare A et B devient parfois plus petite

lorsque *n* devient plus grand, l'absorption qui varie avec cette distance réelle des chromophores subira des variations correspondantes et, par suite, la courbe d'absorption ne se déplacera pas régulièrement dans un même sens pour des valeurs croissantes de *n*.

22. Récemment, une étude dans ce sens a été entreprise sous ma direction. Les premiers résultats obtenus montrent qu'effectivement, pour certaines séries de molécules contenant deux chromophores séparés par un nombre croissant de groupes CH^2, l'absorption ne varie pas dans un même sens à mesure que le nombre de CH^2 augmente.

Il en est, en particulier ainsi, dans la série des diacides $(CH^2)^n.(CO^2H)^2$.

La courbe d'absorption de ces acides se déplace vers l'ultraviolet quand on passe de l'acide oxalique à l'acide succinique ; la courbe de l'acide glutarique est pratiquement semblable à celle de l'acide succinique, puis les courbes des acides pimélique, azélaïque sont situés plus près du visible. M. Chuit, dont on connaît les beaux travaux sur les composés à longue chaîne, a bien voulu me confier des échantillons très purs des diacides supérieurs à l'acide en C^{19} pour lesquels j'ai pu observer des alternances curieuses.

Cependant, je ne considérerai les faits précédents comme définitivement établis que lorsque les synthèses de plusieurs de ces composés, en particulier celles des acides en C^7, C^9, C^{10} auront été effectuées. Je reviendrai un peu plus loin sur l'importance de la pureté des produits pour l'étude de l'absorption. La purification par cristallisation répétée ne suffit pas, en effet, à débarrasser les diacides fournis par le commerce d'impuretés absorbantes. Et j'ai pu constater, avec M. Grunfeld, que l'acide pimélique, préparé par synthèse et purifié par des cristallisations répétées, nous a fourni des résultats, qui, tout en confirmant le phénomène décrit (sa courbe d'absorption est déplacée d'environ 80 Å vers le visible par rapport à celle de l'acide succinique), sont différents de ceux que j'avais publiés avec Salmon-Legagneur pour ce qui concerne la partie de la courbe correspondant aux basses fréquences (31).

Les autres séries dont, avec MM. Hoch et Labaune, j'ai étudié l'absorption sont les suivantes : $C^6H^5(CH^2)^nCO^2H$, les cétones $C^6H^5(CH^2)^n.CO.CH^3$, les aldéhydes, $C^6H^5(CH^2)^n.CH.(CH^3)CHO$, les carbures $C^6H^5.(CH^2)^nC^6H^5$, les dicétones $C^6H^5.CO.(CH^2)^nCOC^6H^5$ voir chap. IV).

Pour les deux premières de ces séries voici ce que l'on observe : à parmi des termes pour lesquels $n=1$, la partie de la courbe correspondant aux basses fréquences, ainsi que les maxima, varient très peu, les minima diminuent graduellement jusqu'aux termes pour lequel $n=3$, puis, lorsque 5 atomes de carbone séparent les deux chromophores, l'allure de la courbe d'absorption change : le minimum prend une valeur plus élevée. Nous n'avons pu encore étudier les termes supérieurs.

(31) *C. R.*, 1929, t. 189, p, 915.

L'absorption des dicétones $CH^3.CO.(CH^2)^nCOC^6H^5$, des acides $C^6H^5.O.(CH^2)^n.CO^2H$, des éthers oxydes $C^6H^5O(CH^2)^nOC^6H^5$, par contre, ne subit aucun changement, depuis le terme pour lequel $n = 2$ jusqu'à celui pour lequel $n = 8$.

Ceci indique, ou bien que les molécules sont rectilignes, ou bien que les directions de vibration des oscillateurs électroniques portés par les chromophores sont perpendiculaires.

Les résultats déjà acquis sont donc en accord avec un enroulement des molécules, mais les séries étudiées ne sont ni assez nombreuses, ni assez complètes pour que l'on puisse, dès maintenant, préciser, par ces mesures, la forme des molécules dans l'espace.

Chapitre VIII

Absorption et réactivité des groupes fonctionnels.

23. Bien que l'on ait déjà pensé que les propriétés chimiques et l'absorption sont étroitement liées, la question de ces relations n'a été abordée que dans quelques cas particuliers et les lois qui ont été proposées ne se vérifient pas ainsi que nous le verrons.

En 1912, M. Staudinger (32) ayant étudié les propriétés des eétènes et de certaines molécules possédant des atomes doublement liés (dicétones, thiocétones, diazoïques) formula l'énoncé suivant :

« *Toute substitution chimique qui déplace les bandes d'absorption vers le rouge diminue l'état de saturation de la molécule.* »

L'année suivante, M. V. Henri (33) énonça d'autre part la loi suivante qu'il désignait comme loi de « Labilité chimique » :

« *Les corps dont les molécules sont labiles, c'est-à-dire qui réagissent facilement, absorbent fortement les rayons ultraviolets. Par conséquent, à côté des effets produits par les différents groupements chimiques et par la constitution moléculaire, la prédisposition des molécules à entrer en réaction, provoque une exaltation très forte du pouvoir d'absorption des rayons ultraviolets* ».

Enfin, en 1919, V. Henri (34) énonçait la même loi sous une forme un peu différente :

Les corps organiques qui réagissent le plus facilement, qui sont le plus instables, possèdent les bandes d'absorption ultraviolettes les plus fortes.

Au cours d'un très intéressant travail sur la théorie de « l'octet de valence » (1928), M. Radulescu a critiqué les lois précédentes (35).

Tout d'abord il déclare inacceptable l'énoncé de M. Staudinger et cite les intéressantes recherches, effectuées sous sa direction par M. Ionescu, qui montrent que cet énoncé ne se vérifie pas.

Ce savant prépare un certain nombre d'arylidènes indanediones substituées en position para. Il mesure l'absorption de chacun de

(32) Staudinger, *Die Ketene*, F. Enke, Stuttgart, 1912, p. 98.
(33) V. Henri, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1979.
(34) *Etudes de photochimie*, 1919, p. 187.
(35) Radulescu, *Bull. de la Soc. des Sciences de Cluj* (Roumanie), t. 4, p. 297.

ces composés et constate que la bande d'absorption la plus proche du visible est déplacée de plus en plus vers les basses fréquences à mesure que la position para est occupée par les éléments ou les radicaux : H, Cl, CH^3, OH, NH^2.

Chacune de ces molécules est ensuite condensée avec l'éther malonique suivant le schéma :

$$C^6H^4{<}\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}{>}C{=}CH\langle C_6H_4 \rangle R + CH^2.(COOC^2H^5)^2 \longrightarrow$$

$$C^6H^4{<}\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}{>}CH{-}CH\langle C_6H_4 \rangle R \quad (R = H, Cl, CH^3, OH^2\ NH^2)$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$CH$$
$$\diagdown(COOC^2H^5)^2$$

L'expérience montre que la facilité avec laquelle se fait cette condensation est variable avec la nature du radical R et qu'elle diminue de plus en plus lorsque R est remplacé successivement par H, Cl, CH^3, OH, NH^2.

Il s'ensuit, et ceci contrairement à l'énoncé de M. Staudinger, que l'activité chimique de chacune de ces molécules est d'autant plus faible (pour la réaction considérée) que sa courbe d'absorption se trouve plus près du visible. M. Radulescu ajoute que cet exemple est d'autant plus intéressant que cette diminution d'activité chimique est provoquée par la présence de groupes d'atomes éloignés de la partie de la molécule qui entre en réaction et qu'on ne peut par suite invoquer un empêchement stérique.

Je suis tout à fait d'accord avec ce savant et je donnerai également plus loin des exemples qui infirment la loi de M. Staudinger.

24. En ce qui concerne la loi « de labilité » de M. V. Henri, M. Radulescu la déclare imprécise et en contradiction fréquente avec l'expérience.

La question est si importante, et d'autre part la diffusion de l'énoncé proposé par M. V. Henri a été telle que je crois nécessaire de soumettre cet énoncé à un examen détaillé, d'autant que cette analyse mettra en évidence certains des éléments essentiels du problème.

Afin de rendre aussi précis que possible cet examen je cite les passages principaux de la note qui contient l'énoncé de cette loi :

« Il existe une relation entre le pouvoir d'absorption des rayons « ultraviolets et une propriété fondamentale que l'on pourrait « désigner par le nom de labilité chimique.

« Le fait que certains corps réagissent facilement lorsqu'on les « mélange avec d'autres corps, ou qu'ils se décomposent ou qu'ils « se polymérisent facilement tandis que d'autres corps sont stables « ou ne donnent lieu qu'à des réactions extrêmement lentes constitue « une propriété moléculaire particulière. On peut dire avec M. Job « que dans le premier cas le corps contient un grand nombre de « molécules prédisposées à la réaction tandis que dans le second « cas le nombre de ces molécules prédisposées serait très faible.

« Il y a donc lieu de parler pour chaque corps de sa labilité « chimique, cette labilité se mesure par les vitesses des diverses « réactions chimiques auxquelles donne lieu le corps considéré.

« Un corps qui réagit facilement contient des molécules qui peu- « vent libérer ou échanger facilement des électrons : les liaisons « entre les atomes dans une molécule sont produites par des élec- « trons.

« L'absorption des rayons ultraviolets étant une propriété élec- « tronique, on est amené à se demander si le pouvoir d'absorption « des rayons ultraviolets n'est pas lié à la labilité chimique du « corps.

« Pour étudier cette question on doit comparer entre eux des « corps aussi semblables que possible, appartenant aux mêmes « séries chimiques, les uns stables, les autres au contraire se « décomposant facilement ou entrant facilement en réaction avec « d'autres corps.

« Nous donnons dans le tableau suivant quelques exemples qui « doivent être comparés deux à deux : les valeurs d'absorption « moléculaires ($I = I_0 . 10^{-\varepsilon cd}$), se rapportant aux mêmes valeurs de λ.

Corps à labilité chimique faible.

1	Eau H^2O	0
2	Oxygène O	très faible
3	Acide malonique $HOOC.CH^2.COOH$	19
4	Acide succinique $HOOC.CH^2.CH^2.COOH$	14
5	Acide butyrique $CH^3.CH^2.CH^2.COOH$	19
6	Acide tricarballylique $HOOC.CH^2.CH.CH^2.COOH$	54



7	Diacétyle $CH^3.CO.CO.CH^3$	28
	Acétonylacétone $CH^3.CO.CH^2.CH^2.CO.CH^3$	124
8	Atropine $C^6H^5.CH.(CH^2.OH).CO.O\ C^8H^{14}N$	175
9	Phénanthrène	540

Corps à labilité chimique grande.

1	Eau oxygénée H^2O^2	15
2	Ozone O^3	2.733
3	Acide oxalique $HOOC.COOH$	130
4	Acide maléique $HOOC.CH{=}CH.COOH$	1940
5	Acide α-crotonique $CH^3.CH{=}CH.COOH$	700
6	Acide aconitique $HOOC.CH{=}C.(COOH).CH^2.COOH$	8.100
7	Acétylacétone $CH^3.CO.CH^2.CO.CH^3$	10.800
8	Apoatropine $C^6H^5.C({=}CH^2).CO.OC^8H^{14}N$	780
9	Anthracène	8.340

« Il semble donc que l'on puisse énoncer la loi générale sui- « vante : (suit l'énoncé qui vient d'être donné).

Remarquons d'abord que le coefficient d'absorption n'est donné pour chaque couple de corps que pour une seule radiation. Il est impossible de voir comment cette comparaison se justifie pour des spectres d'absorption qui ne se ressemblent pas.

Tout au plus pourrait-on employer uu tel procédé pour comparer deux bandes relativement étroites et dont les maxima correspondent à peu près à la même fréquence.

Cette réserve importante étant faite, discutons la question de la labilité.

Une loi de « labilité » ne peut avoir de signification que si l'on définit ce que l'on entend par labilité plus ou moins grande.

25. Une telle comparaison ne paraît avoir de sens précis qu'entre deux états A et B possibles pour une même matière (deux isomères par exemple); alors cette matière est dite moins stable (ou plus « labile ») dans l'état B que dans l'état A, si son énergie interne est plus grande dans l'état B, en sorte que le passage de l'état B dans l'état A dégage de l'énergie.

D'abord nous n'aurons pas à considérer comme état B l'état *instable* que prend une molécule A quand elle s'active, au sens d'Arrhénius, par absorption d'un quantum emprunté à de l'énergie d'agitation moléculaire ou à de la radiation. Comme nous ne pouvons pas actuellement connaître les spectres d'absorption de ces états activés instables mais seulement le spectre de corps à molécules stables la question d'une vérification de l'énoncé de V. Henri ne se posera pas ici.

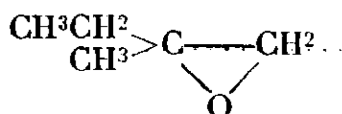
En revanche, nous pouvons comparer l'absorption de deux états stables, mais inégalement stables, d'une même matière : alors l'énoncé de V. Henri ne se vérifie à ma connaissance dans aucun cas, alors qu'il existe un grand nombre d'exemples qui l'infirment.

Je puis, en effet, citer des classes entières de composés qui, sous l'influence de la chaleur ou de réactifs peuvent être transformés en composés isomères dont le coefficient d'absorption est supérieur pour la plus grande partie de l'ultraviolet moyen à celui de l'isomère moins stable.

26. Une de ces classes est formée par les oxydes d'éthylène. On sait que ces oxydes peuvent en général être transformés en aldéhydes ou en cétones alors que la réaction inverse n'a jamais été observée.

Or, les oxydes d'éthylène sont incolores jusque vers 2500 Å alors que les aldéhydes et les cétones isomères possèdent une large bande d'absorption dont le maximum (en solution hexanique) est situé pour les termes les plus simples vers 2800 Å.

A titre d'exemple, je donne ici les courbes d'absorption du méthyléthylépoxy-éthane :



(courbe 1) et de son produit d'isomérisation la propylméthylcétone $CH^3CH^2CH^2CO.CH^3$ (courbe 2) (36).

(36) Expériences inédites avec Mme Grumez.

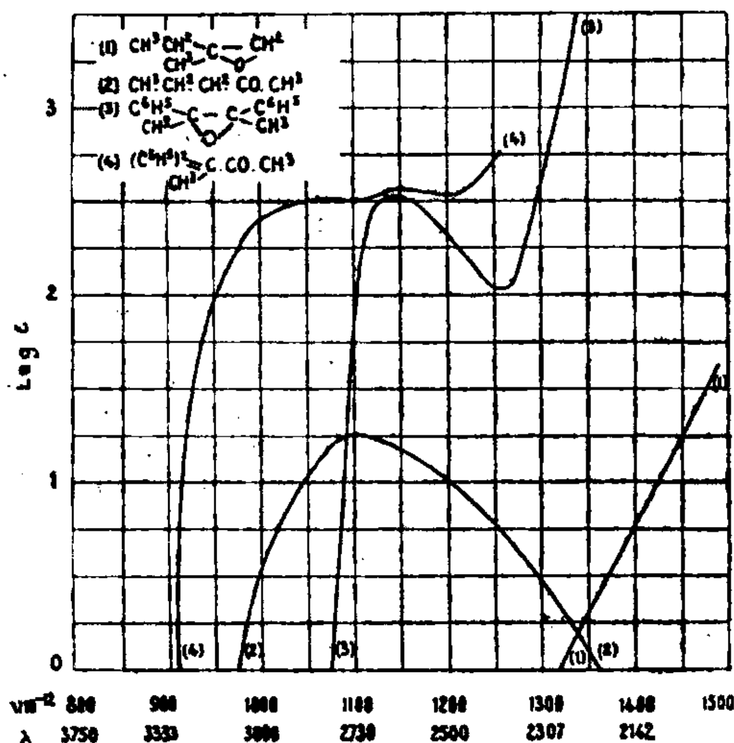
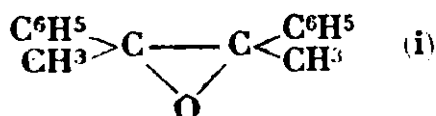
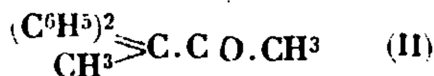


Fig. VIII.

Il en est de même dans le cas où, en dehors de la fonction oxyde d'éthylène, une molécule possède d'antres chromophores comme on peut le voir dans le cas du diphényldiméthylépoxyéthane : (I) (1) (courbe 3) et de son produit d'isomérisation la diphényl-3.3-butanone-2 (II) (courbe (4).





Donc, dans tout l'ultraviolet moyen, le corps le plus stable est le plus transparent, contrairement à l'énoncé proposé.

27. Je signale comme conduisant aux mêmes conclusions d'autres classes de corps : les combinaisons aromatiques de formules générales (I), (II), dans lesquelles le noyau aromatique Ar est lié aux radicaux R soit par un atome d'oxygène (I), soit par un atome d'azote (II), et qui peuvent subir, par la chaleur ou certains réactifs, les transformations suivantes : le radical R permute avec un atome d'H du noyau aromatique. Il se forme ainsi à partir de (I) des phénols substitués et à partir de (I'I) des amines substituées dans le noyau. Ici encore la transformation inverse n'a jamais été observée.





(R = radicaux alcoyles ou aryles)

D'après ce que l'on connaît de l'influence des substitutions sur l'absorption d'un noyau aromatique il était à prévoir que les composés (I) et (II) auraient pour la plus grande partie de la région d'absorption un coefficient d'absorption plus faible que leurs prod'uits de transformation.

Pourtant une vérification expérimentale s'imposait. Pour la série (I) elle a été entreprise dans mon laboratoire et les résultats jusqu'ici obtenus (expériences inédites avec M. Ségal) confirment les prévisions précédentes. Je donne ici les courbes d'absorption des éthers éthyliques de l'acide phénylcarbonique (courbe 1), et des acides 1.2 et 1.4 oxybenzoïques (courbes 2 et 3) (l'acide phénylcarbonique ne peut être isolé, le sel de sodium s'obtient difficilement pur en sorte que nous avons mesuré les éthers après avoir

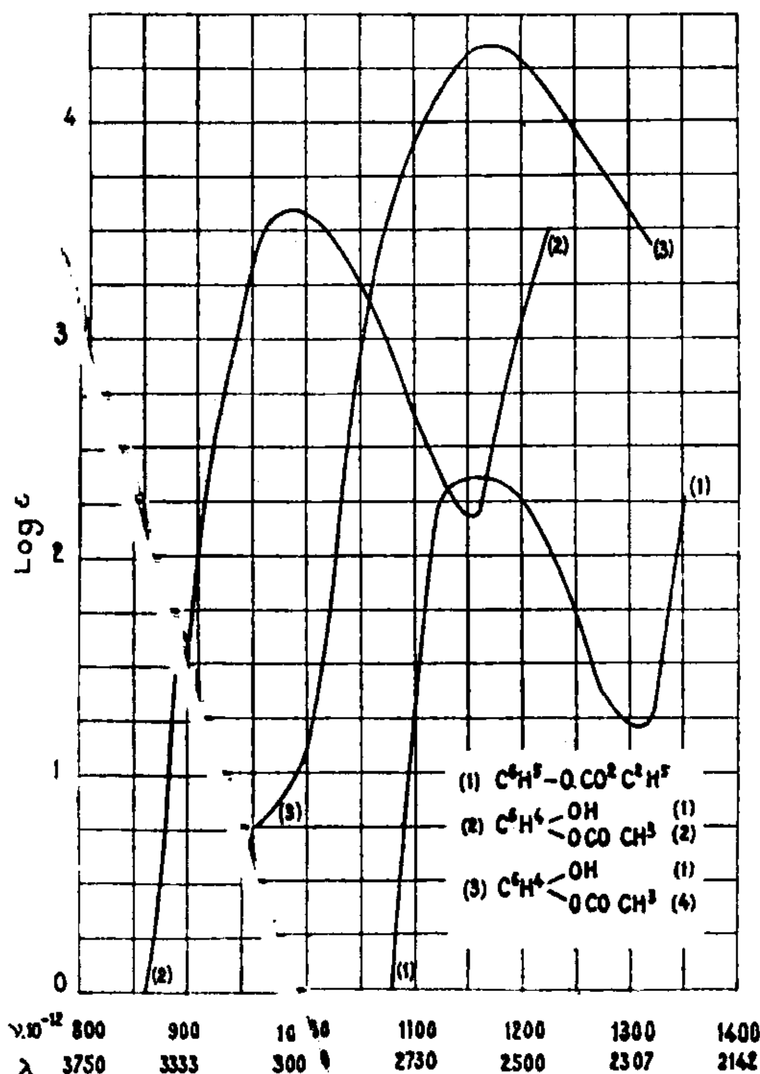


Fig. IX.

vérifié que la différence d'absorption est faible entre les acides et les éthers oxybenzoïques).

Pour les composés de formules (II), on trouve en partie la démonstration expérimentale établissant que l'isomère stable possède dans tout l'ultraviolet moyen un coefficient supérieur à celui de l'isomère moins stable dans les travaux de Ley (37). Ce savant a trouvé (sans d'ailleurs faire de rapprochement avec l'activité chimique) que le chlorhydrate de diméthylaniline est plus transparent que le chlorhydrate de toluidine et de xylidine (les transpositions se font en milieu acide).

En résumé : si par molécule « labile » on entend une molécule capable de changer de structure sans gain ni perte d'élément carboné (isomérisation, transposition intramoléculaire) l'énoncé de M. V. Henri ne se vérifie pas.

28. A ce propos, en ce qui regarde les corps isomères transformables l'un dans l'autre, je rappelle la relation entre absorption et stabilité chimique, que j'ai donnée (38) en 1927 sous la forme suivante :

« Quand deux substances A et A' peuvent se transformer l'une « dans l'autre, la vitesse de transformation sera plus grande dans « le sens A $\rightarrow$ A' si pour une même valeur du coefficient d'absorp- « tion la fréquence correspondant à A est plus faible que celle « qui correspond à A' ou plus brièvement si la branche ascen- « dante de la courbe d'absorption de A' est située plus près du visi- « ble que celle qui correspond à A.

Non seulement cette règle s'est toujours trouvée vérifiée jusqu'ici mais encore elle m'a permis de prévoir un certain nombre de transpositions intramoléculaires qui n'étaient pas encore connues (39 et 40).

29. A défaut d'un sens précis dans la comparaison des stabilités, il peut être très intéressant de comparer les possibilités de réaction d'un même groupement dans diverses molécules, et, sauf à rectifier par la suite un langage à strictement parler incorrect, on pourrait accepter de dire que ce groupe est plus labile à l'intérieur des molécules où il présente les plus grandes possibilités de réaction. Si l'on accepte cette définition, la comparaison de la « labilité » des molécules ne peut se faire que pour des composés ayant un groupe fonctionnel commun. Cela n'aurait en effet aucun sens de comparer par exemple l'activité chimique d'un aldéhyde, d'un acide ou d'un carbure éthylénique vis-à-vis d'un réactif donné, Br, alcalis, NH^2OH...

Enfin, dans le langage courant, on dira bien qu'un corps tel

(37) H. Ley et G. Pfeffer, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 363.

(38) Mme Ramart-Lucas, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1301.

(39) *Loc. cit.*, Mme Ramart-Lucas et M. F. Salmon-Legagneur, *C. R.* 1928, t. 186, p. 1848.

(40) Mme Ramart-Lucas et M. Anagnostopoulos, *C. R.*, 1928, t. 186. p. 1626. — Mme Ramart-Lucas et Mlle Amagat, *C. R.* 1929, t. 188, p. 638.

que le fluor est très actif (particulièrement labile si l'on veut) mais on ne dira pas que le fluor est plus actif par exemple que l'alcool éthylique et la comparaison des spectres d'absorption ne semble pas à cet égard présenter d'intérêt. Au surplus certains corps évidemment très actifs comme l'acide formique sont beaucoup plus transparents dans l'ultraviolet moyen que le benzène ou le naphtalène, mais la comparaison des spectres pour la comparaison de leur labilité n'aurait aucun sens.

Certains des exemples cités par M. V. Henri, exemples peu nombreux mais que sans doute il regarde comme particulièrement démonstratifs, rentrent dans cette catégorie ce sont les couples 3, 4, 5, 6, qui ont un groupe COOH commun et les corps du groupe 7 qui ont chacun deux fonctions cétones.

Mais la règle est certainement en défaut dans le cas du diacétyle et de l'acétylacétone : on constate, en effet (voir la figure X), que dans

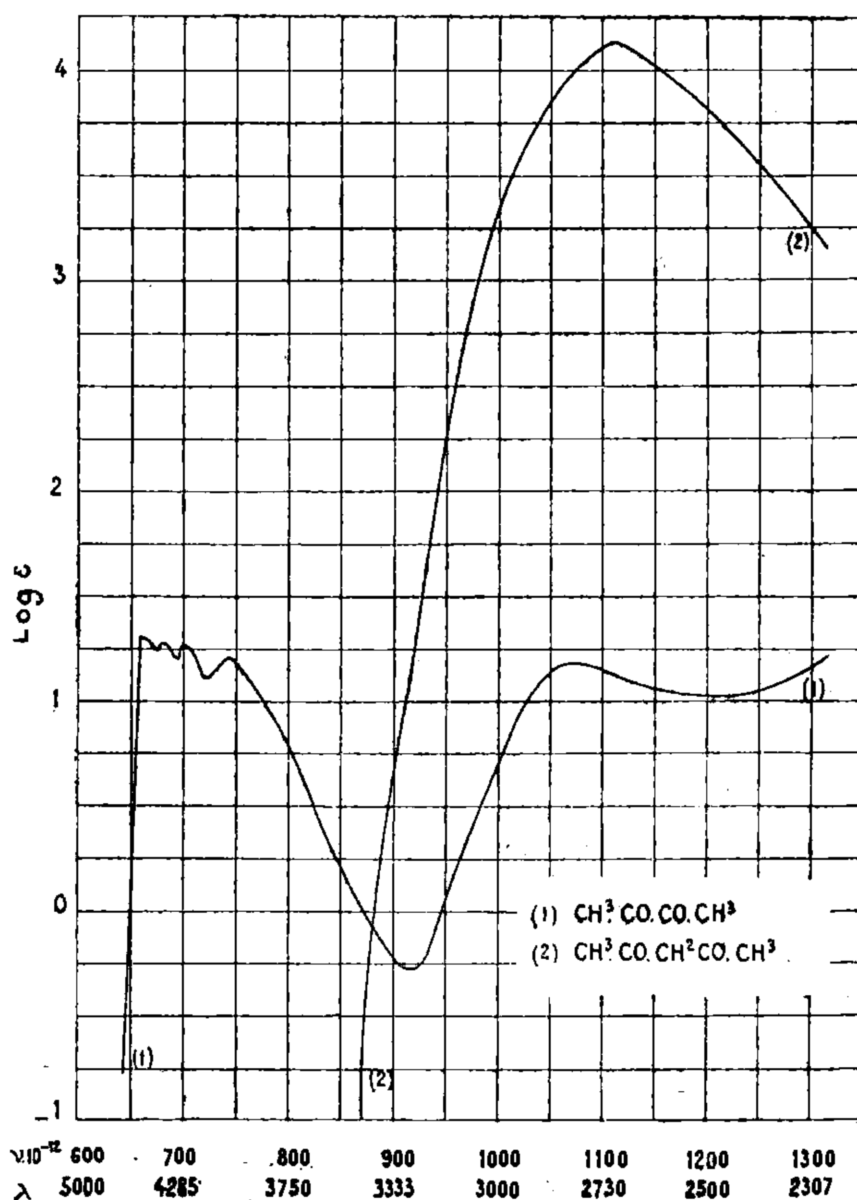


Fig. X.

la région comprise sensiblement entre 4600 Å et 3400 Å le coefficient d'absorption moléculaire du diacétyle (courbe 1) en solution dans l'hexane est supérieur à celui de l'acétylacétone dans le même solvant (courbe 2).

Restent les couples 3, 4, 5 et 6. En ce qui regarde la comparaison des labilités, il faut naturellement ne s'occuper que de la fonction acide, seule commune dans chacun de ces couples.

Alors, en effet, et en ce qui regarde la « force » de l'acide, la règle de V. Henri se vérifie mais cela n'est pas général : s'il est vrai que la présence d'un groupe électronégatif au voisinage d'une fonction acide a pour effet d'augmenter la constante d'affinité des acides, et que celle d'un groupe électropositif a pour effet de diminuer cette constante (règle d'Ostwald), il ne s'ensuit pas que cette augmentation ou cette diminution corresponde forcément à une augmentation ou une diminution du coefficient d'absorption.

Donnons quelques précisions :

La constante d'affinité (ou de dissociation) des acides acétique, malonique, et cyanacétique, est respectivement : $1,8.10^{-5}$, 138.10^{-5}, 370.10^{-5}. D'après la loi de « labilité » l'acide cyanacétique étant le plus labile devrait donc posséder le coefficient d'absorption le plus élevé. Or, il n'en est rien, et j'ai pu constater (expérience inédite avec M. Hoch) que, en solution alcoolique, l'acide cyanacétique a dans tout l'ultraviolet moyen un coefficient d'absorption plus faible que l'acide malonique et très voisin de celui de l'acide

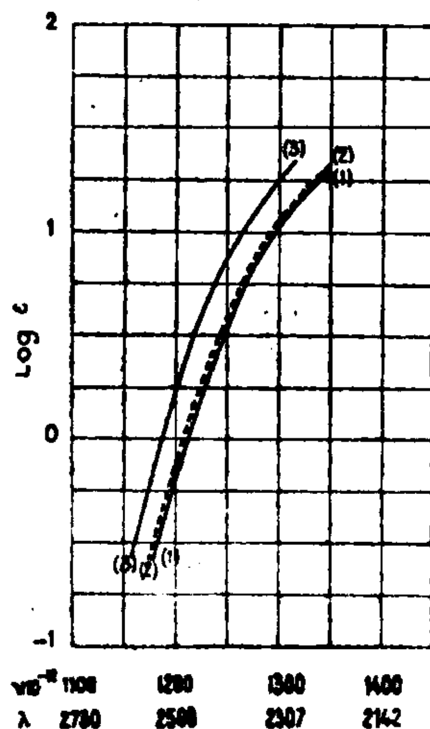


Fig. XI.

acétique. Je donne la courbe (*fig.* XI) de l'acide acétique (1), de l'acide cyanacétique (2), et celle de l'acide malonique (3).

Dans le cas où, comme pour les aminoacides, la constante d'affinité devient très faible, on peut voir d'après les courbes publiées

par M. V. Henri (I) (41) lui-même que l'alanine a, depuis environ 3300 Å jusqu'à 2500 Å, un coefficient d'absorption plus élevé que celui de l'acide acétique. Il faudrait donc regarder l'énoncé proposé comme inacceptable si on fait la comparaison de l'absorption entre 3300 Å et 2500 Å et acceptable si on la fait entre 2500 Å et 2200 Å.

Au reste, il ne semble pas y avoir de parallélisme nécessaire entre la « force » d'un acide et la vitesse des réactions qui intéressent la fonction acide. M. Vavon (42) signale par exemple certains cas où la vitesse d'éthérification diminue quand la force de l'acide augmente et d'autres cas où l'acide s'éthérifie d'autant plus vite qu'il est plus fort.

Un cas tout à fait net est celui de l'acide pivalique (triméthylacétique) dont l'absorption a été récemment étudiée dans mon laboratoire. Alors que sa « force » et ses vitesses de réaction sont diminuées par la présence de radicaux alcoyles en α vis-à-vis du carboxyle, il a, dans tout l'ultraviolet moyen, un coefficient d'absorption plus élevé que celui de l'acide acétique, contrairement à la règle proposée.

Sans énumérer d'autres exemples particuliers, je signalerai une classe entière de corps qui infirment la loi de « labilité chimique », le composé ayant la plus grande activité chimique étant le plus transparent :

Il s'agit des cétones simples de la série grasse : l'introduction de radicaux alcoyles en α vis-à-vis du groupe fonctionnel a pour effet d'augmenter le coefficient d'absorption du maximum de la bande du groupe CO des cétones (voir p. 333). Or, on sait qu'à mesure que le nombre de radicaux alcoyles augmente, l'activité du groupe fonctionnel diminue, au point que les acétones hexasubstituées ne donnent plus certaines des réactions caractéristiques des cétones ; elles ne se combinent plus par exemple ni à la semicarbazide ni à l'hydroxylamine.

Il semble donc que l'on doive renoncer aux énoncés proposés par les physico-chimistes qui ont eu cependant le grand mérite d'affirmer les premiers la nécessité d'une relation entre la réactivité chimique et l'absorption.

Je voudrais m'efforcer d'apporter une contribution à la connaissance de cette relation certaine.

30. Après avoir indiqué au chapitre II une définition expérimentale, précise du chromophore, j'ai insisté sur ce qu'un tel groupe chromophore A (qui ne peut exister isolément) doit prendre un état interne différent et par suite une couleur différente suivant les atomes auxquels il est lié, atomes dont l'état interne doit dépendre lui-même des autres atomes auxquels ils s'attachent.

(41) *Tables annuelles de constantes et données numériques*, Gauthier-Villars, p. 816, tableaux 80 et 81.

(42) M. Vavon, Conférence faite au Laboratoire de Chimie organique au Collège de France, avril 1931, et publiée au *Bull. Soc. chim.* 1931, t. 49.

On comprend ainsi, pour A monovalent, comment les molécules A.H., A.CH^3, A.CH^2.CH^3, se trouvent avoir des couleurs différentes; l'influence exercée de proche en proche allant au reste en décroissant rapidement, en sorte, que toutes les molécules A.CH^2.CH^2.R. ont sensiblement la même couleur.

De même, pour A divalent, les molécules : H.A.H., CH^3.A.H., CH^3.A.CH^3., CH^3.A.CH^2.CH^3., auront des couleurs différentes alors que toutes les molécules CH^3.A.CH^2.CH^2.R. auront la même couleur et, de même, toutes les molécules R.CH^2.CH^2.A.CH^2.CH^2.R. auront la même couleur.

31. *Un chromophore a même réactivité dans toute molécule où il introduit la même couleur.* — Puisque l'état intérieur du chromophore est le même lorsqu'il donne la même couleur à une molécule, la réactivité chimique de ce chromophore sur un groupe B, porté sur une autre molécule, doit être alors la même.

Cela signifie en particulier que pour une réaction d'un type donné (éthérification par exemple) la variation d'énergie interne est la même (ce qui serait à vérifier par des mesures thermochimiques) (43).

Cela signifie probablement aussi que la vitesse de réaction de A sur B est sensiblement la même : en effet (pour une concentration donnée et par unité de volume), la vitesse de réaction se mesure par le nombre de molécules qui réagissent ou, si on préfère, par le nombre de métamorphoses de couples (A B) (disons acide et alcool en couples (A' B') (disons éther et eau). Or, ce nombre de métamorphoses est proportionnel au nombre des couples (A B) qui, à chaque instant sont en état de rencontre ; c'est-à-dire au produit du nombre de rencontres A B par leur durée moyenne ; le coefficient de proportionnalité qui mesure la probabilité de l'efficacité d'un rapprochement, c'est-à-dire la probabilité de la métamorphose devant au reste avoir la même valeur définie entre les groupes A et B qui arrivent en présence, quand ces groupes sont chacun dans un même état bien défini quel que soit le reste, « la queue » de la molécule qui porte A ou B.

Mais reste à discuter la fréquence et la durée des rencontres dont le produit fixe la concentration des couples en état de rencontre.

On voit à cet égard que si par exemple la molécule contenant A (d'état et de couleur définis) s'allonge, son agitation diminuera, donc aussi le nombre de rencontres A B, mais du même coup la durée de chaque rapprochement augmentera et, il pourra y avoir compensation en sorte que la vitesse de réaction soit retrouvée sensiblement la même.

Encore ne faut-il pas, bien entendu, que la « queue » de la molécule s'enroulant autour de A, vienne gêner la mise en présence de A et de B. Nous saurons reconnaître cette complication que nous discuterons en détail. Sous cette réserve, le raisonnement précédent paraît applicable.

(43) Précisément, déjà, M. Calvet, *C. R.*, 1931, t. 192, p. 1569, vient de montrer que les chaleurs de saponification, des amides à chaîne normale de la série grasse, varient à peine d'un terme au suivant à partir du 4e terme.

32. En fait, avant que mon impression parût justifiée par ce raisonnement, j'avais pensé qu'en de tels cas, les vitesses des réactions devraient être les mêmes, et, tout au moins, pour les réactions jusqu'ici étudiées, c'est bien ce que l'expérience paraît vérifier.

Par exemple les acides normaux $CH^3.(CH^2.)^n.COOH$ qui ont la même absorption depuis le terme pour lequel n est égal à deux, jusqu'à n égal à 14 ont d'après Sudborough et Gittins (44) la même vitesse d'éthérification depuis l'acide butyrique jusqu'à l'acide stéarique. Ajoutons que ces acides gras normaux ont sensiblement la même constante de dissociation depuis l'acide propionique.

Il en est de même pour les amines primaires $CH^3.(CH^2)^nNH^2$ qui, depuis l'éthylamine jusqu'à l'heptylamine, ont d'après Menschutkin (45) la même vitesse de réaction avec le bromure d'allyle. Or M. Grunfeld ayant mesuré, sur mon conseil, l'absorption d'un certain nombre d'amines de cette série depuis la pentylamine jusqu'à la dodécylamine a trouvé, conformément à mes prévisions, que tous ces composés ont une absorption identique; il a de plus trouvé (46) toujours, dans le même ordre d'idées, que ces amines ont les mêmes vitesses de réaction avec l'éther malonique.

Le parallélisme prévu entre la couleur et la réactivité se vérifie donc bien pour ces séries de composés *possédant un seul chromophore.*

Plus généralement ; lorsque dans diverses molécules, par ailleurs absolument quelconques, un chromophore introduit la même couleur, cela signifie qu'il a même état intérieur, donc même réactivité chimique vis-à-vis d'un groupe B porté sur une molécule voisine, ce qui se vérifiera par des mesures d'énergie de réaction et de vitesse de réaction. Ici encore il faudra examiner le cas où le reste de la molécule s'enroulant autour de ce chromophore vienne gêner l'approche de B et modifier les vitesses de réaction.

33. *Empêchement stérique.* — Nous sommes à présent en état d'envisager sous un jour nouveau des phénomènes désignés sous le nom « d'empêchements stériques » :

Il arrive souvent que l'accumulation de radicaux au voisinage d'un groupe fonctionnel a pour effet de diminuer l'activité chimique de ce dernier, ce phénomène a été attribué par V. Kehrmann (47) à un empêchement stérique : les radicaux voisins du groupe fonctionnel forment autour de celui-ci une sorte de barrière protectrice qui empêche les molécules voisines de venir à son contact.

Cette explication a soulevé des objections sérieuses : tout d'abord suivant la nature du groupe fonctionnel, un même radical (n'ayant par lui-même aucune action chimique, comme par exemple un radical alcoyle peut provoquer des effets contraires. Situés au voisi-

(44) Sudborough et Gittins, *Chem. Soc.*, 1908, t. **93**, p. 210.
(45) Menschutkin, *D. ch G.*, 1897, t. **30**, p. 2775.
(46) *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1560.
(47) Kehrmann, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 3315; t. **22**, p. 3253; t. **23**, p. 130.

nage d'une fonction acide on cétone, les radicaux alcoyles diminuent, par leur présence, l'activité de ces fonctions, alors que dans certains cas ils peuvent an contraire exalter les propriétés de la fonction éthylénique. On sait, en effet, que la vitesse avec laquelle le brome se fixe sur l'acide acrylique est multipliée par 3000 quand on effectue cette même réaction sur l'acide diméthyacrylique (48).

Je ne veux pas faire ici l'historique de cette question qui a été exposée de façon remarquable par M. Vavon (49) dans une conférence faite au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne et dont je rappellerai, pour l'essentiel, les conclusions. D'après M. Vavon : « L'introduction d'un radical au voisinage d'une fonc- « tion apporte autre chose qu'un encombrement dans l'espace, le « radical a des propriétés chimiques qui influent sur celles de la « fonction déjà existante. Il y a superposition de deux effets, l'un « stérique, l'autre chimique, dont la résultante seule est accessible « à l'expérience. » M. Vavon estime « que l'on peut chercher à « conserver la théorie de l'empêchement stérique dans sa simplicité « primitive en précisant, d'après les données expérimentales, les « cas où elle s'applique : *a*. Soit parce que l'empêchement stérique « est très grand; *b*. Soit parce que l'effet chimique est très petit ».

Par suite, « avec les radicaux de faible affinité comme les radi- « caux saturés de la série grasse l'empêchement stérique est pré- « dominant dans un bon nombre de réactions » et au nombre de ces réactions M. Vavon cite la formation des oximes, des phénylhydrazones de la série grasse (50).

Cependant, même dans ce dernier cas, où effectivement on ne pouvait prévoir une influence chimique d'un radical alcoyle sur un groupe fonctionnel, il me semble difficile de ne pas se ranger entièrement à l'avis de M. Swarts (51) quand on considère les faits suivants :

Les hexaalcoylacétones ne donnent ni oximes ni semicarbazones; traitées par le sodium et l'alcool, elles fournissent normalement les alcools secondaires correspondants (52).

L'alcool ainsi obtenu possède la même structure que la cétone; la protection de la fonction alcool pour les radicaux alcoyles doit

(48) Sudborough, *Journ. of the Chem. Society*, 1910, p. 2456.

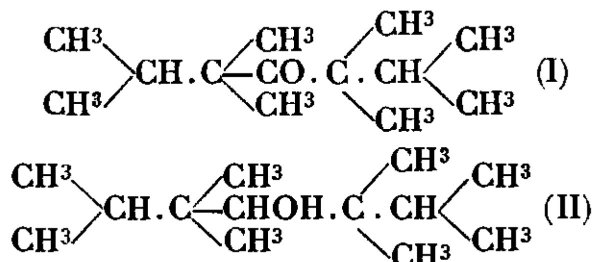
(49) Cette conférence a été publiée dans la *Revue générale des Sciences*, p. 1924, p. 506.

(50) Voir aussi la très intéressante conférence faite récemment au Laboratoire de Chimie organique du Collège de France et publiée au *Bulletin de la Société Chimique de France*.

(51) M. Swarts, dans le remarquable exposé critique de cette question, qu'il a fait au 4e Congrès Solvay (1931), s'exprime ainsi : « Sans nier que certains atomes ou radicaux puissent, dans certains cas rendre plus difficiles des réactions qui pourraient se faire dans leur voisinage en raison de leur encombrement, il nous paraît infiniment plus probable que dans la plupart des cas la gêne stérique n'est que le phénomène accessoire si tant est qu'elle existe, et qu'il s'agit bien de modification dans les allures du groupement fonctionnel affecté par la fonction chimique des atomes ou des radicaux qui l'entourent, en d'autre mot, d'une solidarité fonctionnelle. »

(52) Haller et Bauer, *Ann. de Chim.* (8), 1913, t. 29, p. 313.

donc être la même que la fonction cétone, or ces alcools traités par de l'isocyanate de phényle donnent facilement des phényluréthanes, tandis que les cétones, quand on les traite par de l'hydroxylamine (molécule cependant beaucoup plus petite que l'isocyanate de phényle) ne donnent pas d'oxime. Ceci s'observe même avec des cétones et des alcools très ramifiés tels que :



Il faut donc admettre que la modification des propriétés chimiques du groupement fonctionnel dépend plutôt de la nature de ce dernier que de l'encombrement spatial des radicaux. Il s'ensuit que les radicaux alcoyles et le groupe cétonique exercent une influence mutuelle malgré la faible activité chimique dont témoignent ordinairement les radicaux alcoyles.

34. L'étude de l'absorption des cétones de la série grasse apporte un argument précieux en faveur de cette hypothèse.

Les radicaux alcoyles n'ont dans l'ultraviolet moyen aucune absorption propre. Donc, si la couleur d'un chromophore est modifiée par le voisinage d'un tel radical, on doit admettre que sa réactivité est modifiée.

Rappelons tout d'abord que les travaux de Rice (53) et de Scheibe (54) ont montré que l'absorption des cétones à chaînes normales $CH^3.CO.CH^2.CH^2.R$ ne varie pratiquement pas, quelle que soit la valeur de R. Toutes ces cétones possèdent, soit à l'état homogène, soit en solution, une bande d'absorption dont le maximum est situé vers $\lambda_{max} = 2800$ Å.

Rice, ayant mesuré l'absorption de cétones α substituées : pinacoline, hexaméthylacétone, a constaté que leur bande d'absorption est fortement reculée vers le visible par rapport à celle de l'acétone. Récemment, j'ai repris cette étude (55) sur un certain nombre d'acétones hexasubstituées, solides à la température ordinaire et qui, par suite, ont pu être purifiées par des cristallisations répétées (l'hexaméthylacétone est liquide à la température ordinaire).

Les résultats de cette étude ont confirmé ce que Rice avait constaté avec l'hexaméthylacétone : les hexaalcoylacétones ont une absorption très différente des cétones non substituées ; le maximum de leur bande d'absorption est reculé vers le visible de plus de 150 Å, le coefficient d'absorption de ce maximum est beaucoup plus élevé que pour les cétones à chaîne normale, on donne ici les

(53) RICE, *loc. cit.*
(54) SCHEIBE, *loc. cit.*
(55) Mme RAMART et Mme BRUZEAU, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 147. Les tétra propylcyclohexanones nous ont été obligeamment données par M. le professeur CORNUBERT.

courbes d'absorption de l'acétone, (1) de la pentaméthylacétone (2), de l'hexaméthylacétone (3), de l'hexaéthylacétone (4); de l'α.α.α'.α'-tétra propylcyclohexanoue (5); de la γ-méthyl-α.α.α'.α'-tétrapropyl-cyclohexanone.

Puisque la couleur du chromophore CO n'est pas la même suivant

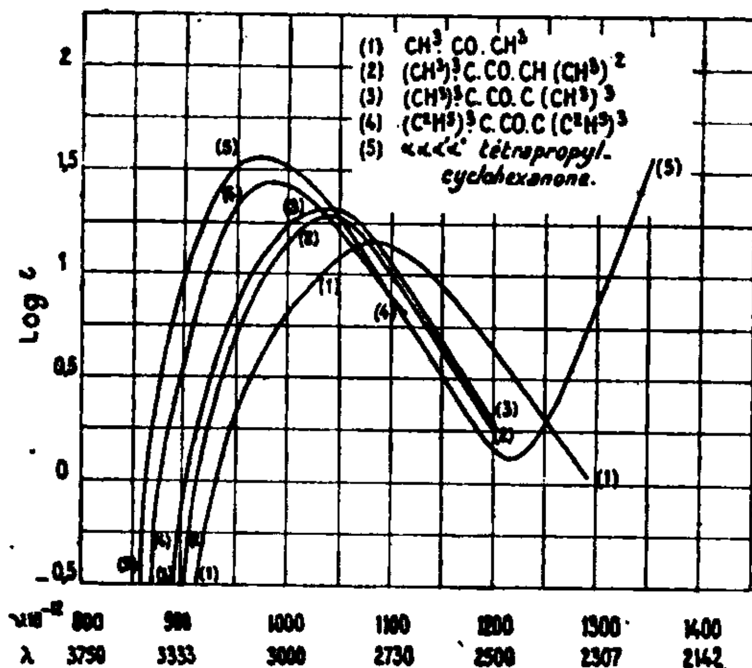


Fig. XII.

la nature et le nombre des radicaux fixés à son voisinage, il s'ensuit nécessairement que son état interne, sa réactivité, et par suite ses vitesses de réaction, sont également différentes suivant le nombre et la nature de ces radicaux, cela, sans qu'il y ait lieu d'expliquer l'inertie des alcoylacétones par un empêchement stérique.

Et l'on comprend qu'un alcool tel que (I) présente une activité chimique plus grande que la cétone (II) qui pourtant a la même structure. L'influence réciproque des groupes alcoyles et de l'hydroxyle n'étant pas la même que celle qui s'exerce entre ces mêmes radicaux alcoyles et le groupe carbonyle. Ceci permet d'expliquer les contradictions rencontrées dans la conception, de l'empêchement stérique de la façon suivante :

Tout d'abord, à ma connaissance, on a seulement envisagé les variations d'activité chimique d'un groupe fonctionnel dues à la présence d'atomes ou groupes d'atomes au voisinage immédiat de la fonction : en α sur une chaîne, en ortho sur un noyau aromatique.

Or, dans ce cas, comme on vient de le voir, il y a toujours modification intérieure du chromophore et il est facile de concevoir qu'un même groupe d'atomes (alcoyles par exemple) puisse, suivant la nature du chromophore A, provoquer soit une augmentation, soit une diminution de la réactivité de ce dernier.

Pourtant on peut concevoir que des radicaux fixés au voisinage d'au chromophore soient disposés dans l'espace de manière à gêner la mise en présence de ce chromophore A et du groupement B porté par une autre molécule, et par suite à diminuer la vitesse

de réaction, mais cet encombrement spatial n'aura pas d'action (très forte) sur la couleur et par suite sur l'état interne du chromophore.

En sorte que, dans le cas où la variation d'activité chimique d'une fonction est due à la présence d'atomes ou de groupes d'atomes fixés au voisinage de cette fonction, il y a toujours un effet chimique auquel peut s'ajouter un effet stérique et c'est seulement la superposition de ces deux effets qui est accessible à l'expérience ainsi que l'indique M. Vavon (56).

Nous allons être en état de mettre en évidence des empêchements stériques véritables.

Nous avons vu en effet, qu'en général, quand le chromophore A introduit une même couleur dans diverses molécules, sa réactivité sur un groupe B porté sur une autre molécule est la même. Quelquefois cependant on peut prévoir qu'il n'en sera pas ainsi et c'est alors que nous penserons qu'un empêchement stérique se produit tel que A soit plus ou moins masqué, protégé, par le reste de la molécule.

Par exemple, dans les séries homologues, $A.(CH^2)^nCH^3$ si la molécule prend une forme enroulée, lorsque la chaîne sera très longue, elle pourra entourer A et exercer en quelque sorte, une protection vis-à-vis des molécules voisines. Dans ce cas, la variation d'absorption doit correspondre sensiblement à celle que subiraient les molécules quand on change de solvant. alors que la variation de vitesse de réaction peut être importante.

C'est sans doute ainsi qu'on peut interpréter le fait que la vitesse d'éthérification qui est d'environ 44 pour le butanol normal primaire, est de 16,5 pour l'alcool myricique $C^{29}H^{59}.CH^2OH$ (57)

J'ai engagé des recherches dans ce sens et les premiers résultats obtenus confirment les prévisions précédentes.

35. *Influence mutuelle, sur leur réactivité, de deux chromophores portés sur une même chaîne carbonée.* — Nous venons d'étudier le parallélisme entre la couleur qu'introduit un chromophore dans une molécule et la réactivité qu'il y prend. Passons plus généralement au cas de deux chromophores : de même que nous avons considéré, au point de vue de la couleur, l'action réciproque (après influence et couplage) de deux chromophores engagés dans une même molécule on devra parallèlement étudier leur action réciproque en ce qui regarde la réactivité.

Je ne citerai pour l'instant qu'une étude relative à cette action : cette étude se rapporte à deux chromophores éloignés sur la chaîne mais proches dans l'espace. Il s'agit du groupe CO et du groupe C=C; on sait (voir n° 19) que certaines allylacétones ne se combinent ni à l'hydroxylamine ni à la semicarbazide alors que les cétones correspondantes saturées réagissent normalement avec ces mêmes réactifs. Donc les groupes C=O et C=C, éloignés sur la chaîne carbonée mais proches dans l'espace modifient réciproquement leur réactivité chimique, et j'ai d'autre part constaté que, parallèlement, leur « couleur » se trouve modifiée.

(56) *Loc. cit.*
(57) Menschutkin, *Z. f. ph. Ch.*, 1887, t. 1, p. 611.

36. *Influence du solvant sur la réactivité.* — Ce qui précède permet de concevoir de façon particulièrement simple qu'un solvant qui modifie l'absorption, modifie en même temps la réactivité chimique d'un corps dissous. Nous avons dit que l'accumulation d'alcoyles au voisinage de la fonction cétone exerce sur ce dernier une influence qui se traduit par une variation dans ses propriétés fonctionnelles et dans ses propriétés spectrales. Je ne vois aucune raison pour que les radicaux alcoyles qui entrent dans la constitution d'un solvant ne viennent pas agir sur les chromophores qu'entourent les molécules de ce solvant.

Ainsi dans l'hexane, la modification de la position du maximum d'absorption de la bande de l'acétone est analogue à celle qui est produite par l'introduction sur la molécule d'acétone de radicaux alcoyles :

	Max.
$CH^3.CO.CH^3$ (dans C^6H^{14}).........	2785 Å
$CH^3.CO.CH^3$ (sans solvant).......	2747 Å
$CH^3.CO.CH^2.CH^3$................	2770 Å
$CH^3.CO.CH(CH^3)^2$...............	2790 Å

et, de même que certains éléments radicaux fixés sur une molécule peuvent en modifier les caractères chimiques, de même une modification de ce genre peut être produite par la présence de molécules voisines (solvants).

Je signale à ce propos une étude très documentée de Scheibe (58) concernant l'influence des solvants sur les spectres d'absorption, la vitesse et l'équilibre des réactions. C'est dans ce mémoire que j'ai puisé les renseignements relatifs à l'influence des solvants sur l'absorption de l'acétone.

Aussi bien que dans l'étude des influences mutuelles intermolécalaires on doit écarter le cas où cette influence mutuelle des groupements peut produire une transformation qui change le caractère fonctionnel de la molécule (cétone, énol ; acide éthylénique, lactone), il faudra écarter le cas où, par suite de l'action mutuelle de deux molécules voisines, il peut se faire une combinaison entraînant la transformation d'une fonction en une autre fonction, comme il arrive par exemple pour le chloral, le diacétyle, le glyoxal, en soin-tion aqueuse.

Chapitre IX.

Importance d'une purification rigoureuse.

Les difficultés d'ordre expérimentai que l'on rencontre dans l'étude de l'absorption des substances organiques ne proviennent pas des appareils de mesure. On construit des spectrographes qui permettent d'effectuer aisément ces mesures et cela avec une précision suffisante.

Si les progrès n'ont pas été plus rapides dans ce domaine, cela tient à ce que, malgré la richesse immense de composés organiques connus et la variété des méthodes de synthèse, non seulement

(58) *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 1406.

il est encore bien difficile d'obtenir certaines séries de molécules comme par exemple les composés à longues chaînes sur lesquelles sont fixés des groupements dans des positions parfaitement déterminées (les transpositions intramoléculaires, les cyclisations sont souvent à craindre). Mais surtout il est difficile de préparer les substances à l'état très pur.

Il est bien évident que si l'impureté qui souille le produit étudié s'y trouve en petite quantité et si elle n'absorbe pas dans la même région du spectre mais dans un ultraviolet plus lointain (alcool, eau), la modification de l'absorption due à la présence de cette impureté sera très faible, mais des traces d'impuretés très absorbantes peuvent fausser complètement les résultats et c'est ce qui explique que de bons expérimentateurs ont énoncé des règles inexactes.

Non seulement il est nécessaire de pousser aussi loin que possible la purification des produits, mais encore il est parfois indispensable de réaliser leur synthèse par des méthodes différentes, afin d'étudier leur absorption sur plusieurs échantillons ne pouvant contenir une impureté commune. Je citerai le cas du dibenzyle dont le spectre d'absorption était décrit par différents auteurs comme constitué par deux très larges bandes, l'une comprise entre 3300 et 2700 Å, l'autre entre 2700 et 2300 Å. Comme, d'autre part, des dérivés du dibenzyle, tels que l'hydrobenzoïne, etc., ne possédaient pas la première de ces bandes, j'ai pensé, ou bien que le dibenzyle avait une structure différente de celle de ses composés, ou bien que tous les échantillons jusque-là étudiés contenaient une même impureté.

Nous avons préparé avec M. Hoch le dibenzyle par deux méthodes différentes : 1° par action de Na ou de Mg sur le chlorure de benzyle lui-même obtenu par des méthodes excluant la formation de chlorure de benzylidène ; 2° par condensation du bromo-1-phényl-2-éthane sur le benzène en présence de Cl^3Al (59).

La première de ces méthodes a toujours fourni un dibenzyle possédant les deux bandes signalées plus haut ; la seconde méthode a donné un dibenzyle dépourvu de la bande située entre 3300 et 2700 Å.

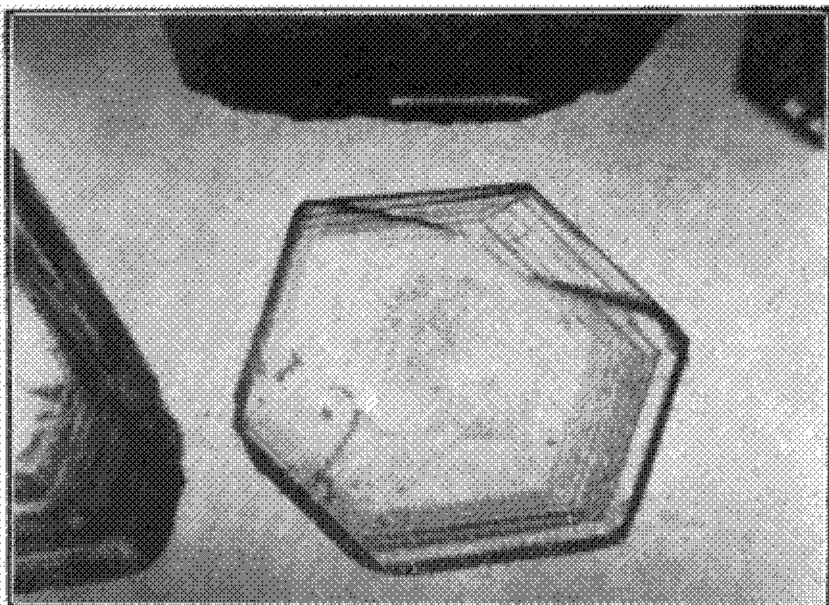
Ajoutons que les deux dibenzyles différaient encore par leur aspect cristallin.

J'ai reconnu, par la suite, que la bande comprise entre 3300-2700 Å était due à une trace de stilbène (1/2000 à 1/4000) qui avait pour effet, non seulement de modifier considérablement le spectre du dibenzyle, mais encore d'en changer le facies cristallin ainsi qu'en témoignent les photographies suivantes :

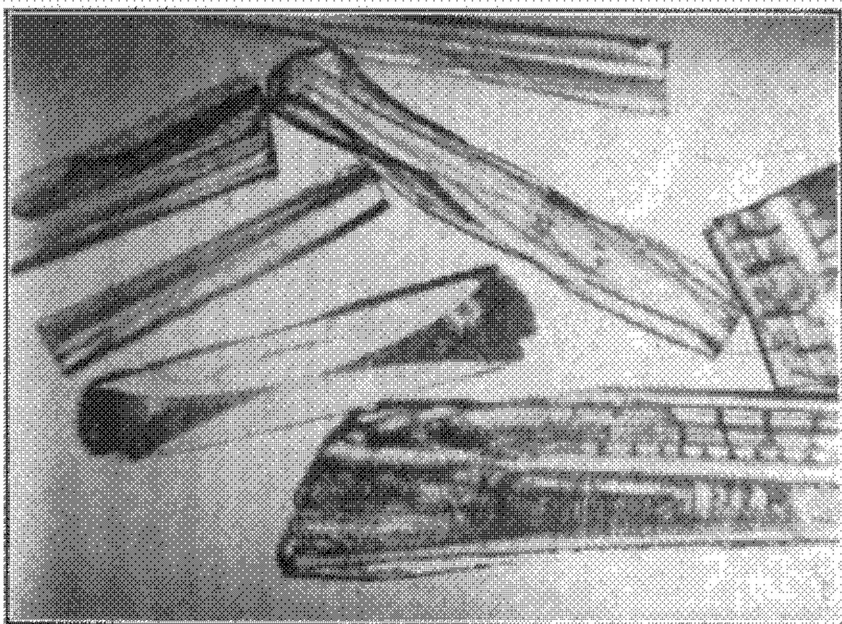
Je donne ici les courbes d'absorption du dibenzyle souillé de stilbène publiées par M. Baly, par M. Castille et par nous-mêmes (courbe 1) celle du dibenzyle pur (courbe 2) et celle du stilbène (courbe 3).

Enfin, je rappelle que pour obtenir les acides homologues de l'acide acétique à l'état pur (et montrer que la règle suivant laquelle

(59) *C. R.*, 1931, t. 192, p. 53.



Dibenzyle souillé de stilbène.



Dibenzyle pur.

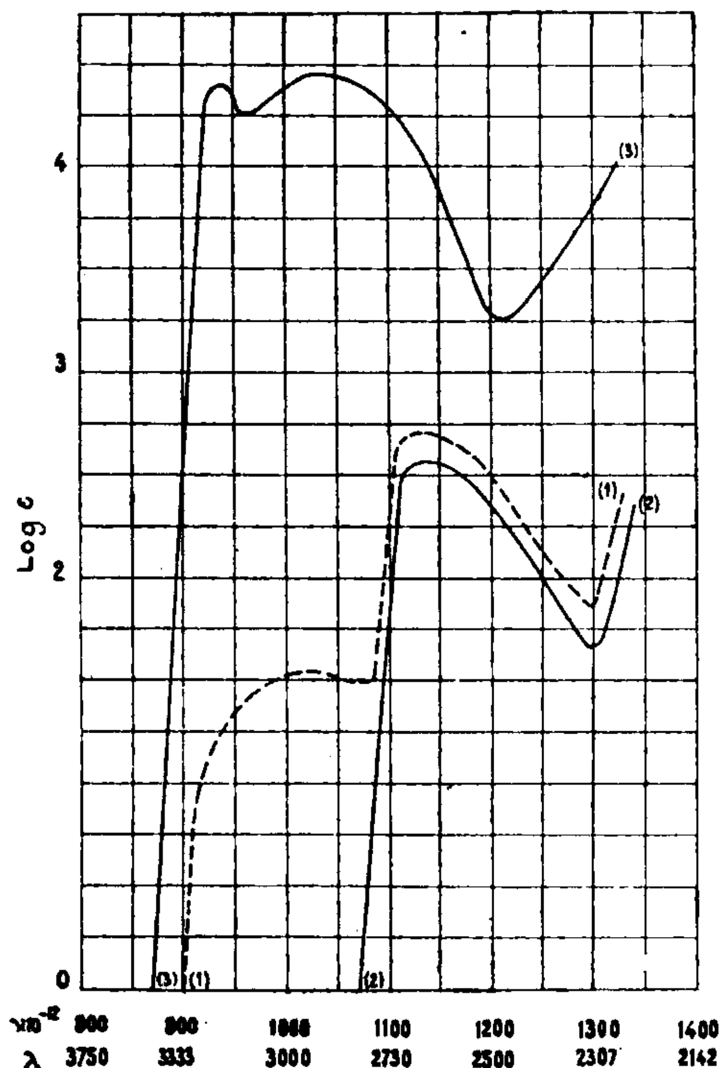


Fig. XIII.

la courbe d'absorption de ces acides se déplace vers le visible de $\nu = 20.10^{-12}$ n'est pas exacte), il a été nécessaire d'en effectuer la synthèse. A cette fin, nous avons préparé les acides maloniques $RCH(CO^2H)^2$ qui sont bien cristallisés, et c'est en chauffant ces composés, soigneusement purifiés, que nous avons obtenu les acides cherchés.

Conclusions.

J'ai tenté, dans cet exposé, de tirer certaines conséquences générales des recherches faites sur l'absorption dans l'ultraviolet par divers observateurs (pour mon compte j'ai étudié environ, sur 2000 clichés, 300 substances).

J'ai d'abord dû définir de façon précise ce qu'il faut entendre par groupe transparent et par groupe chromophore. J'ai fait observer que les groupes : CH^3, CH^2, CH, sont transparents (jusqu'à 2.000 Å au moins).

J'ai insisté sur ce que l'on n'a pas le droit de parler de la couleur propre d'un chromophore, car il est modifié par les groupes

auxquels il s'attache mais la couleur introduite par un chromophore se trouve définie en même temps que ces groupes immédiatement voisins.

En discutant la différence de couleur entre composés cis et trans, j'ai observé que l'influence mutuelle de deux chromophores ne peut pas se transmettre uniquement le long de la chaîne carbonée qui les unit, mais qu'à cette déformation possible doit se superposer un « couplage » qui dépend de la distance absolue et de l'orientation relative des deux chromophores.

Ce « couplage » s'interprète dans une théorie électronique présentée par René Lucas, lequel assimile les chromophores à des vibrateurs dont l'influence mutuelle décroît très vite avec la distance, cette influence devenant nulle pour des directions de vibrations orthogonales, en sorte qu'il sera nécessaire de considérer en ce qui regarde leur influence mutuelle, non seulement la distance absolue des deux chromophores, mais aussi leur orientation relative.

Nous sommes dès lors en état de reconnaître s'il y a enroulement des molécules étudiées, et cette étude, convenablement poursuivie, paraît devoir apporter une contribution utile à la connaissance générale des formes des molécules.

J'ai insisté sur la relation qui existe certainement entre la couleur due à un chromophore et la réactivité chimique de ce chromophore, et j'ai montré par l'étude des vitesses de réaction, qu'à une même couleur correspond la même réactivité chimique quelle que soit la complexité du reste de la molécule.

Néanmoins nous avons compris que si la molécule s'enroule sur elle-même un groupe chromophore peut se trouver protégé contre les réactions et j'ai été amené ainsi à préciser ce que l'on doit entendre par empêchement stérique.

J'ai enfin observé que les influences mutuelles qui se produisent entre des groupes fixés sur une même molécule, doivent également se produire quand l'un des groupes appartient aux molécules du solvant qui baignent les molécules du corps étudié, ce qui pourrait expliquer, en partie, l'influence bien connue des solvants sur les vitesses de réaction et sur les spectres d'absorption.

Les dépenses nécessitées par ces recherches ont été en partie couvertes par des subventions de la Caisse des Recherches Scientifiques et de la Fondation Edmond de Rothschild, organismes auxquels j'exprime ici ma reconnaissance. Je tiens aussi à remercier vivement MM. de Laire et Delange qui m'ont fourni gracieusement des quantités importantes de matières premières nécessaires pour la préparation des substances étudiées.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 12 FÉVRIER 1932.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. H. BIZOUARD, E. CIONGA et Ch. BOYER, présentés à la séance précédente.

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. FRANC DE FERRIÈRES, chef du Laboratoire de la Société commerciale des Potasses d'Alsace, présenté par MM. BRUNO et FOURNEAU.

M. MIKIO TSUDA, professeur au « Yokohama Impérial technical College », Yokohama, Japon, présenté par MM. GRIGNARD et MATIGNON.

M. Georges VANHEMS, pharmacien-lieutenant, licencié ès sciences physiques, Hôpital militaire Desgenettes, Lyon, présenté par MM. LEULIER et PRÉCEPTIS.

M. Grégoire CHIURDOGHU, docteur ès sciences, 15, rue des Croisades, Bruxelles, présenté par MM. H. WUYTS et CHAVANNE.

M. P. RUMPF, ingénieur I. C. P., licencié ès sciences, 21, avenue du Maréchal-Foch, Argenteuil (S.-et-Oise), présenté par MM. URBAIN et MARQUIS.

M. O. BINDER, ingénieur de l'Institut chimique de Caen, 13, carrefour de l'Odéon, Paris, V^e^, présenté par MM. URBAIN et CHAMPETIER.

M. P. DUBOIS, 77, rue des Plantes, Paris, 14e, présenté par MM. GUICHARD et GELOSO.

Sur l'analyse indirecte des mélanges ternaires.

M. E. KAHANE s'efforce de définir les conditions où l'analyse indirecte de mélanges ternaires est possible.

Sur les huiles de ricin dites de deuxième pression et sulfurées.

M. E. ANDRÉ expose le résultat des recherches qu'il a entreprises avec divers collaborateurs sur les qualités commerciales d'huile de ricin dites « huiles de deuxième pression et huile sulfurée. »

L'huile de ricin de deuxième pression est obtenue en broyant avec une petite quantité d'eau (1/6 environ) le tourteau de première

pression. On ajoute à la pâte divers résidus chargés d'huile tels que sciure de bois ayant absorbé les éclaboussures qui s'écoulent autour des presses, charbons activés ou terres décolorantes provenant du raffinage de l'huile pharmaceutique.

L'huile qu'on en retire est acide et contient une quantité non négligeable de matières albuminoïdes et mucilagineuses qui la rendent impropres à être utilisée comme lubrifiant même si elle est neutralisée.

L'huile sulfurée provient de l'épuisement par le sulfure de carbone du tourteau de 2e pression. Ce dernier produit, presque toujours conservé assez longtemps avaut d'être traité, est facilement envahi par les moisissures. L'huile sulfurée agitée avec une solution de carbonate de sodium lui cède une proportion de produits acides dont le poids peut atteindre le double de celui qu'un dosage acidimétrique aurait permis de prévoir. M. E. André a reconnu que ces produits acides contiennent des étholides ricinoléiques, produits dont le pouvoir rotatoire droit est très élevé. D'autre part, l'auteur a pu constater l'existence dans une huile de ricin extraite de graines moisies, non seulement d'étholides ricinoléiques mais encore de glycérides d'étholides. De semblables huiles ont un pouvoir rotatoire élevé pouvant atteindre au tube de 10 cm $\rho_D = +17°$.

SÉANCE DU 26 FÉVRIER 1932.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. FRANC DE FERRIÈRES, Mikio TSUDA, G. VANHEMS, G. CHURDOGHU, P. RUMPF, O. BINDER et R. DUBOIS, présentés à la séance précédente.

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. Roger DOLIQUE, Docteur ès-Sciences, Assistant à la Faculté de Pharmacie, présenté par Mme RAMART et M. DAMIENS.

M. PAPADAKIS, Capitaine de l'armée hellénique, 18, rue de la Sorbonne, présenté par Mme RAMART et M. SALMON-LEGAGNEUR.

M. Gaston CHARLOT, Sous-Chef des travaux pratiques à l'Ecole de Physique et de Chimie, impasse Lili, à Brunoy (S.-et-O.), présenté par MM. H. COPAUX et PIED.

M. Alexandre KLEIN, chimiste, 25, rue du Plat, Lyon (2e), présenté par MM. G. CHAPAS et E. GUILLERMET.

Un pli cacheté, inscrit sous le N° 575, a été déposé le 19 janvier par MM. André Chrétien et R. Rohmer.

M. le Président annonce la mort soudaine de M. Mouly, dévoué agent de la Société pendant plus de vingt ans, et présente ses condoléances à la famille.

Homologues en β de l'acide camphorique et β-homocamphre.

M. F. Salmon-Legagneur a préparé les deux premiers homologues supérieurs en β de l'acide camphorique (non signalés jusqu'à présent) : l'acide *β-homocamphorique* (I) et l'*acide α-carboxy-camphoceane-β-propionique* (II) :


(I) $C^8H^{14}<^{CO^2H}_{CH^2.CO^2H\ (\beta)}$


(II) $C^8H^{14}<^{CO^2H}_{CH^2.CH^2.CO^2H\ (\beta)}$

c'est-à-dire des acides dont la chaîne latérale la plus longue est fixée sur le carbone tertiaire du noyau cyclopentane. Cette double préparation a été réalisée en partant de l'acide β-aldéhyde-camphorique de Bredt qu'on obtient aisément par fusion alcaline de la camphoquinone. L'acide α-carboxy-camphoceane-β-propionique (II) a été ainsi préparé en premier lieu. La calcination du sel de plomb de cet acide a permis de réaliser avec de bons rendements la synthèse d'une nouvelle cétone homologue du β-camphre : le β-homocamphre : $C^8H^{14}<^{CO}_{CH^2}>CH^2$. Enfin à partir de ce dernier il a été possible de préparer l'acide β-homocamphorique (I). La constitution de cet acide a été vérifiée par la calcination de son sel de plomb qui conduit ainsi qu'il était normal de s'y attendre au β camphre de Lankshear, Bredt et Perkins. Un mémoire détaillé paraitra prochainement au *Bulletin*.

Structure, réactivité chimique et absorption dans l'ultra-violet des molécules organiques.

Mme Ramart expose ce qui suit :

Un examen attentif des lois qui ont été énoncées par les physicochimistes qui eurent le mérite de comprendre la relation nécessaire entre le comportement chimique et l'absorption, montre que ces lois ne se vérifient pas.

Pourtant cette relation est certaine et son étude doit conduire à réaliser de grands progrès dans la connaissance et l'explication des réactions chimiques.

Après avoir donné une définition précise expérimentale d'un groupe transparent et d'un groupe chromophore dans l'ultra-violet moyen, Mme Ramart ajoute :

Tous les carbures d'hydrogène saturés étant transparents dans l'U. V. moyen, on pouvait s'attendre à ce qu'un groupe chromophore ait une couleur définie, la même dans tous les carbures saturés où on l'introduit. Il n'en est pas ainsi, et cela se conçoit si l'on songe que ce chromophore ne peut exister isolément, et que par suite son état interne (donc les périodes de vibration qui définissent sa couleur) ne dépend pas seulement de l'enchaînement des

atomes qui le constituent mais aussi des actions qui sont exercées sur ce chromophore par l'atome ou les atomes auxquels il est fixé (atomes influencés d'ailleurs eux-mêmes par ceux auxquels ils s'attachent). On comprend ainsi comment un même chromophore, considéré comme vibrateur, peut prendre des fréquences propres, c'est-à-dire des couleurs différentes suivant le carbure où il est engagé.

C'est ainsi que le groupe divalent =C=O n'a pas la même couleur suivant qu'il est uni à deux atomes d'H (HCHO), à un atome d'H et à un CH^3. (CH^3.CHO), ou encore à deux CH^3 (acétone).

Pourtant cette influence ne se poursuit pas très loin de proche en proche. C'est ainsi que tous les corps de l'une des séries : A.CH^2.CH^2.R, A.CH.$(CH^2.CH^2.R)^2$, A.C.$(CH^2CH^2.R)^3$, (A étant un chromophore) auront sensiblement la même couleur.

Puisque l'état intérieur du chromophore est le même lorsqu'il donne la même couleur à une molécule, la réactivité chimique de ce chromophore sur un groupe B porté sur une autre molécule doit être alors la même.

Cela signifie en premier lieu que pour une réaction d'un type donné (éthérification par exemple) la variation d'énergie interne est la même. J'avais pensé que celà serait à vérifier par des mesures thermochimiques : or précisément déjà M. Calvet vient de montrer que les chaleurs de saponification des amides à chaîne normale de la série grasse varient à peine d'un terme au suivant à partir du quatrième terme.

Cela signifie en second lieu que la vitesse de réaction de A sur B est sensiblement la même. Encore ne faut-il pas bien entendu que la « queue » de la molécule s'enroulant autour de A vienne gêner la mise en présence de A et de B (Cette complication sera discutée en détail prochainement).

Un certain nombre d'exemples confirment déjà ce point de vue concernant l'identité de vitesses de réaction pour des molécules dans lesquelles un même chromophore possède une même couleur.

Plus généralement : lorsque dans diverses molécules, par ailleurs absolument quelconques, un chromophore introduira la même couleur celà signifie qu'il a même état intérieur, donc même réactivité chimique vis-à-vis d'un groupe B porté sur une molécule voisine, ce qui se vérifiera par des mesures d'énergie de réaction et de vitesse de réaction.

Ici encore il faudra examiner le cas où le reste de la molécule s'enroulant autour de A vienne gêner l'approche de B et modifier les vitesses de réaction (véritable empêchement stérique).

Sur la configuration stéréochimique de l'ion CO^{3--}

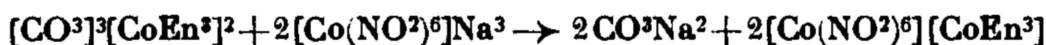
Considérant que, d'une part, la formule attribuée aux carbonates dans la théorie organicienne des valences est $O{=}C{<}^{OM^I}_{OM^I}$ et que d'autre part, la théorie des ions complexes admet la formule $\left[O{=}C{\lessgtr}^{O}_{O}\right]M^2$, M. G. URBAIN a pensé que si cette dernière formule

était exacte, il serait possible de le démontrer en obtenant les 2 isomères stéréochimiques que le dernier schéma laisse prévoir. Il existe en effet deux formes énantiomorphes dans la représentation octaédrique.

M. Cl. Duval s'est proposé de vérifier cette manière de voir.

Il a d'abord préparé le chloro-dextro-tartrate de cobalti-triéthylène diamine-*d*, l'a transformé en hydroxyde dextrogyre, puis en carbonate. Celui-ci, après de nombreux essais infructueux, a fourni, des cristaux de tête présentant la rotation spécifique $\alpha_D^{15} = 75°$, des cristaux intermédiaires $\alpha_D^{15,4} = 40°$ et des cristaux de queue $\alpha_D^{18} = -10°$.

Les premiers et les derniers cristaux ont été traités par la quantité calculée de cobaltinitrite de sodium :



$$[CO^3]^3[CoEn^3]^2 + 2[Co(NO^2)^6]Na^3 \rightarrow 2CO^3Na^2 + 2[Co(NO^2)^6][CoEn^3]$$

Après filtration, les 2 liqueurs obtenues présentaient des rotations respectives $\alpha_D^{18} = +139°$, $\alpha_D^{18} = -124°, -125°$. Leur racémisation s'est produite complètement en 2 h. 30, et par suite, les carbonates de sodium énantiomorphes ne sont pas encore isolés à l'état solide.

L'auteur insiste sur le fait que ses résultats doivent être recoupés ; il poursuit d'ailleurs ses recherches sur l'activité possible des ions NO^{3-}, SO^{3--}, AsO^{3---} et ClO^{3-}.

M. G. Urbain tient à faire remarquer qu'il a cru devoir insister auprès de M. Duval pour que ces premiers résultats soient communiqués à la Société chimique.

MM. Urbain et Délépine font ensuite d'intéressantes remarques sur la communication présentée.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 15 JANVIER 1932.

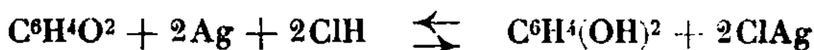
Présidence de M. Locquin, *président*.

Procédé rapide de dosage de l'argent des émulsions ou des images dans les plaques et papiers photographiques.

M. Seyewetz expose ce qui suit :

La détermination de l'argent total des halosels contenus dans une émulsion sur plaque ou sur papier, ainsi que de l'argent réduit dans une image après développement, nécessite, dans le cas des plaques, la destruction complète de la gélatine. Dans le cas des papiers, cette méthode ne peut être employée, à cause du couchage du papier et des produits provenant de l'encollage. On ne peut alors doser les halosels d'argent que par dissolution dans l'ammoniaque et reprécipitation par NO^3H.

L'auteur a étudié un procédé rapide de dosage indirect de l'argent total qui ne nécessite pas la destruction de la gélatine. Il consiste à réduire les halosels en argent métallique par un révélateur, puis à transformer l'argent en chlorure par un oxydant organique : la quinone, en présence de ClH, réaction dans laquelle la formation d'une molécule de ClAg utilise une molécule de ClH :



$$C^6H^4O^2 + 2Ag + 2ClH \rightleftarrows C^6H^4(OH)^2 + 2ClAg$$

Il suffit donc de titrer le ClH avant et après chloruration sur une partie du liquide, pour connaître la quantité d'argent que renferme la plaque ou le papier. Pour tenir compte du ClH que la gélatine peut retenir par adsorption, on détermine par un essai témoin, effectué dans les mêmes conditions, avec du ClH de même concentration, la quantité d'acide adsorbé par la gélatine et on la déduit du premier nombre trouvé.

Sur l'utilisation de l'hydrosulfite de sodium pour le développement et la désensibilisation simultanée des préparations photographiques.

M. Seyewetz a reconnu que l'hydrosulfite de sodium anhydre mélangé avec des proportions convenablement choisies de BrK et de SO^3HNa anhydre constitue un révélateur acide stable, dont il indique la composition, qui se dissout instantanément dans l'eau et dont les propriétés révélatrices, du point de vue de l'énergie réductrice et de l'absence de voile, sont avec certaines émulsions négatives tout à fait comparables à celles des meilleurs développateurs organiques, et présente même certains avantages marqués sur ces révélateurs pour le développement des images positives sur papier.

Ce mélange possède, en outre, l'intéressante propriété d'agir comme désensibilisateur pendant le développement, ce qui permet de développer les images dans un laboratoire éclairé par la lumière jaune brillante pour les plaques ordinaires très rapides et par la lumière blanche d'une bougie ou d'une lampe pigeon pour les préparations de moindre sensibilité comme les plaques diapositives et les papiers. L'emploi de ce révélateur présente un intérêt particulier pour le traitement des plaques autochromes et des « filmcolor » qui sont très fortement désensibilisées par l'hydrosulfite de sodium et peuvent être développées à la lumière d'une bougie sans interposition d'écrans colorés, ce qui permet de contrôler facilement la marche du développement.

Ce révélateur permet, avec les plaques négatives, de modifier la courbe caractéristique de ces plaques et d'obtenir une courbe très rectiligne qui permet de développer avec ce révélateur des clichés fortement surexposés en leur conservant une bonne gradation sans solarisation marquée.

L'auteur indique, enfin, la nature des réactions qui prennent naissance pendant le développement d'après lesquelles l'agent actif du développement serait vraisemblablement l'acide hydrosulfureux naissant.

Sur les alcools diacétyléniques.

Sur les conseils de M. Grignard, M. Liang a continué ses recherches sur les alcools secondaires α.α'-diacétyléniques dont une partie a déjà été mentionnée dans ce *Bulletin* t. **49**, p. 858. Il ajoute encore deux alcools nouveaux : 7° $(C^6H^{13}C\equiv C)^2CHOH$. Eb_8 : 192-193° ; $d_4^{16} = 0,8788$; 8° $(CH^3C^6H^4C\equiv C)^2CHOH$, F. 95°.

L'hydratation des deux triples liaisons a été réussie avec la potasse alcoolique diluée. Ainsi, il a obtenu avec l'alcool n° 5 (*loc. cit.*), $(C^6H^5CH^2CO)^2CHOH$, diphényl-1.5-pentanol-3-dione-2.4 ; F. 130-131° ; et avec l'alcool n° 6, $[(CH^3)^2C^6H^3CH^2.CO]^2CHOH$, dimétaxylyl-1.5-pentanol-3-dione-2.4 ; F. 179-180°.

L'hydrogénation catalytique, par le palladium colloïdal, de l'alcool n° 8, a donné :

a) $CH^3C^6H^4CH=CH.CHOH.C\equiv CC^6H^4.CH^3$, *trans* diparacrésyl-1.5-penténynе-1.4-ol-3, F. 94°.

b) $CH^3C^6H^4CH^2.CH^2.CHOH.CH=CHC^6H^4CH^3$, *cis* diparacrésyl-1.5-penténol-1.3 ; Eb_4 : 180-182°, qui est transformé par la lumière en son isomère *trans*, F. 93°.

c) $(CH^3.C^6H^4.CH^2.CH^2)^2CHOH$, diparacrésyl-1.5-pentanol-3, F. 96°.

L'alcool n° 7 donne un acétate, Eb_8 : 188° et un dérivé éthoxy, Eb_6 : 166°, et par oxydation chromique la dihexynylcétone, Eb_6 : 155° ; semicarbazone F. 305°.

L'alcool n° 8 engendre un diphényluréthane, F. 154°.

Pyrolyse du menthoglycol.

M. Dœuvre a soumis le menthoglycol, ou *p*-menthanediol-3.8, à la pyrolyse dans les conditions appliquées antérieurement à l'isopulégoi (Grignard et Dœuvre).

Le *d*-menthoglycol, préparé par l'action de SO^4H^2 à 5 0/0 sur le *d*-citronnellal, passe dans un tube en pyrex contenant de la laine de verre, à 540°, et sous une pression de 40 mm. Parmi les corps obtenus ont été caractérisés : l'acétone (*p*-nitrophénylhydrazone, F. 148°), la méthylcyclohexanone-3, l'isopulégol et le *d*-citronnellal.

Dans ces conditions opératoires, il se produit principalement une rupture de la liaison 4-8 du menthoglycol, avec formation d'acétone et de méthylcyclohexanol-3, et ce dernier subit une déshydrogénation conduisant à la méthylcyclohexanone-3 : Eb_{20} : 68° ; $d_4^{20} = 0,911$; $n_D^{20} = 1,4476$; $\alpha_D^{19} = +11°,06$ (1 dm.) ; viscosité, $\eta_{19,5} = 0,0185$; tension superficielle, $\gamma_{17} = 31,3$ dyn./cm ; semicarbazone, F. 191°.

Une réaction secondaire consiste dans l'élimination d'une molécule de H^2O et engendre l'isopulégol, et par suite le *d*-citronnellal (semicarbazone F. 83°).

L'auteur a constaté que la pyrolyse appliquée, de même, au méthylcyclohexanol-3 et au cyclohexanol provoque la formation des cétones correspondantes, et il se propose d'examiner le caractère de généralité que peut présenter ce phénomène de déshydrogénation.

MM. A. Morel et Dorche ont réalisé l'application du principe de

Nicloux au microdosage de Cl ou de Br, selon Baubigny et Chavanne, en faisant passer les produits analysés à travers une colonne de ponce chauffée et imprégnée du réactif chromo-argentico-sulfurique, et placée dans le corps même du tube où se fait la minéralisation. Les liquides volatils sont introduits, au fond du tube refroidi, dans une ampoule que l'on casse par un dispositif spécial. Un vide très faible est réalisé, au début, dans l'appareil, puis on l'augmente progressivement, tandis que l'on chauffe le liquide minéralisateur dans le fond du tube. Les gaz dégagés sont absorbés dans une solution alcaline d'arsénite de potassium contenue dans la boule de l'appareil Nicloux-Boivin (*Bull. Soc. chim. biol.*, t. **11**, p. 1310).

Lorsque le vide est complet (20 à 30 mm. de mercure) et la minéralisation terminée (20 minutes environ), on continue les opérations comme il a été indiqué précédemment.

Dans le cas des noyaux résistants et sublimables on peut faire le vide dès le début, mais on commence toujours par chauffer la colonne de ponce imprégnée du réactif minéralisateur, avant de chauffer le fond du tube.

Pour une durée d'expérience ne dépassant pas une heure, les auteurs ont obtenu des résultats satisfaisants avec les corps suiv. :

C^2H^5Cl, $CHCl^3$, quinone-tétrachlorée, $C^6H^4Cl^8$, tribromophénol.

Un mémoire détaillé sur le mode opératoire de cette micro-méthode paraîtra prochainement dans le *Bulletin*.

Le bureau, pour l'année 1932, est ainsi constitué :

Président :	MM. JUILLARD.
Vice-présidents :	A. MOREL et RIVAT.
Secrétaire :	DŒUVRE.
Trésorier :	ROMAN.

SÉANCE DU 19 FÉVRIER 1932.

Présidence de M. JUILLARD, *président.*

Techniques spectrographiques de microanalyse.

MM. A. MOREL et A. POLICARD exposent les techniques qu'ils emploient pour la détection par la spectrographie d'émission de certains éléments dans des coupes histologiques d'organes.

Dans l'une, utilisant d'abord la méthode d'incinération présentée par A. POLICARD à la Société en 1923, ils dissolvent une parcelle de cendres dans de l'acide $n/10$, dont ils placent 1/10 de cm^3 dans une petite cupule de platine ou d'or, *mise à la terre* et dans laquelle repose un tube de quartz transparent capillaire, où le liquide monte jusqu'au voisinage d'un fil métallique, entré dans le cube et amenant un courant de haute fréquence shunté. L'étincelle canalisée dans ce tube permet d'obtenir des spectrogrammes très nets. Exemple cité : ceux fournis par une étude de la localisation de Ca

et de Mg dans les tuniques de l'aorte humaine, pour suivre le processus d'athérome.

Dans l'autre, étincelant directement la coupe histologique placée sur une lame de platine ou d'or *mise à la terre*, ils amènent le courant de haute fréquence shunté par un fil métallique, qu'ils approchent au-dessus d'un point de la préparation, repéré au microscope éclairé latéralement. L'étincelle limitant ses effets à un territoire de moins de 1 millim. de côté, dont la distribution histologique n'a pas été modifiée préalablement, fournit des spectrogrammes où figurent très nettement les raies ultimes des éléments. Exemple cité : ceux obtenus au cours de la localisation du silicium et du plomb dans les poumons d'ouvriers, ayant inhalé des poussières contenant ces éléments.

Un mémoire accompagné de figures et de spectrogrammes fera connaître le détail de ces opérations.

Sur la constitution des acides α-cétoniques.

M. Fromageot, avec ses collaborateurs MM. M. Pelletier et P. Ehrenstein, a poursuivi ses recherches sur les différentes formes tautomères possibles des acides α-cétoniques, en continuant l'étude de l'acide diméthylpyruvique. Ayant obtenu, par une modification apportée à sa préparation, cet acide à l'état optiquement pur, les auteurs ont établi les courbes des différents états d'équilibre éno/céto en fonction de la concentration des solutions, de la température, et de la nature des solvants. Dans l'eau, ces courbes présentent un point de rebroussement très remarquable, en relation avec des questions de solubilité.

Parallèlement, les auteurs ont étudié les variations du spectre d'absorption dans l'ultra-violet en fonction de la concentration et de la nature du solvant ; ils ont enfin comparé les résultats obtenus, avec ceux qui résultent de l'étude faite dans les mêmes conditions, de l'acide triméthylpyruvique.

Parmi leurs conclusions, on relève la confirmation de l'existence d'une « 3e forme » dont la constitution est à l'étude et qui est celle sur laquelle agit spécifiquement la carboxylase.

Un mémoire paraîtra ultérieurement.

Aldéhydes odorants α-iso-alcoyl-cinnamiques.

M. R. Michelet expose la suite de ses recherches sur les aldéhydes α-alcoyl-cinnamiques, en étudiant les trois premiers dérivés α-iso-alcoyl-cinnamiques.

L'aldéhyde α-isopropyl-cinnamique : $C^6H^5CH{=}C{<}^{CH-(CH^3)^2}_{CHO}$ — **déjà signalé dès 1927, a été obtenu par condensation du benzaldéhyde avec l'isopentanal. Il constitue un liquide jaune, à odeur puissante dans la note « trèfle ». Eb$_2$: 95°; $D_{18}^{18} = 0{,}995$; $n_D^{18,2} = 1{,}5615$.**

L'aldéhyde α-isobutylcinnamique : $Eb_{2,75}$: 116°; $D_{15}^{15} = 0{,}979$; $n_D^{23} = 1{,}5585$ — a été obtenu selon le processus suivant :

Bromure d'isoamyl-Mg + CO^2 → Acide isohexylique → (catalyse sur oxyde de titane à 360°) → Aldéhyde isohexylique (condensé comme ci-dessus avec le benzaldéhyde).

L'aldéhyde α-iso-amyl-cinnamique : $C^6H^5CH = C<\begin{matrix}(CH^2)^2\text{-}CH(CH^3)^2 \\ CHO\end{matrix}$ a été préparé en condensant le benzaldéhyde avec l'isoœnanthol (cet aldéhyde est obtenu par l'auteur par condensation de l'iso-pentanal avec l'acide malonique, éthérification de l'acide isoheptylénique, puis hydrogénation de l'éther sur nickel vers 220° ; saponification et catalyse, sur oxyde de titane avec l'acide formique, de l'acide isoœnanthique obtenu).

L'aldéhyde α-iso-amylcinnamique constitue un liquide jaune, assez mobile, à odeur spéciale : Eb_2 : 119° ; $D_{15}^{15} = 0{,}970$ $n_D^{16} = 1{,}5568$.

L'odeur de ces aldéhydes à chaîne substituée ramifiée, est très différente de celle des aldéhydes correspondants à chaîne normale.

Sur la constitution des complexes métalliques solides, hydratés.

M. Maurice AUMÉRAS rappelle les travaux de M. GUICHARD sur l'étude de la déshydratation en températures croissantes et l'utilisation de la balance à compensation hydrostatique. Il indique qu'à la suite de GUICHARD, il a, lui-même, montré, par un procédé un peu différent, la monohydratation de l'oxalate de calcium précipité en milieu dilué. L'auteur a publié d'autre part, l'an passé, une méthode de stabilisation tensimétrique des hydrates salins qui résout le problème de la conservation d'un état d'hydratation bien déterminé, dans un large intervalle de température.

Il signale ensuite un très intéressant travail de MM. E. CORNEC, I. SCHREIBER et L. SELVA sur la déshydratation de quelques sels.

Il s'est proposé récemment d'appliquer sa technique personnelle et celle de M. GUICHARD à l'étude de la constitution des complexes métalliques hydratés. L'une et l'autre de ces méthodes permettent de différencier, dans les sulfates chromiques solides violet et vert, l'eau de constitution de l'eau de cristallisation. Ses résultats sont en accord avec ceux de MM. HACKSPILL et KIEFFER obtenus par la mesnre des pressions et ceux de MM. KRAUSS, QUERENGÄSSER et WEYER fournis par la méthode des équilibres.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 24. — Contribution à l'étude de pipérazines substituées : diméthyl-2.5 et tétraméthyl-pipérazines. Ier Mémoire; par MM. M. GODCHOT et M. MOUSSERON.

(14.11.1931.)

L'hydrogénation catalytique, soit de la diméthyl-2.5-pyrazine en présence de nickel ou de platine, soit de l'isonitrosoacétone avec le platine en milieu acétique conduit aux deux dérivés cis (F. 114°) et trans (F. 118°) de la diméthyl-2.5-pipérazine, le premier étant toujours obtenu en faible proportion ; ces résultats rappellent la réduction par le sodium.

En hydrogénant la tétraméthylpyrazine ou l'isonitrosométhyléthylcétone avec le platine catalytique, on parvient à obtenir deux tétraméthylpipérazines stéréoisomères (F. 38°, F. 70°), tandis que la réduction sur nickel n'a pu être réalisée.

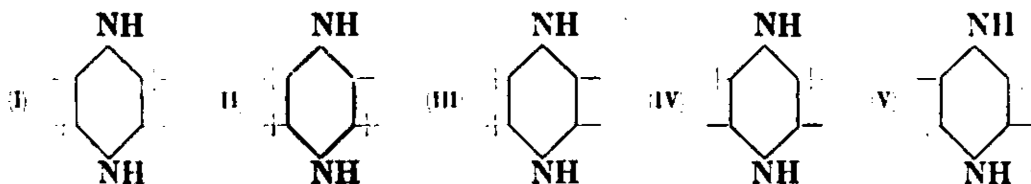
Grâce à la mise en œuvre de différents modes d'hydrogénation il nous a paru possible d'obtenir des pipérazines stéréoisomères à partir des pyrazines correspondantes.

Nous pouvons en effet concevoir dans l'espace différents stéréoisomères selon le nombre des substitutions; la diméthyl-2.5-pipérazine par exemple, peut conduire à deux isomères possibles (1) :



Le premier, ne possédant pas de centre de symétrie, peut être considéré comme le dérivé *cis* et exister sous deux formes optiquement actives.

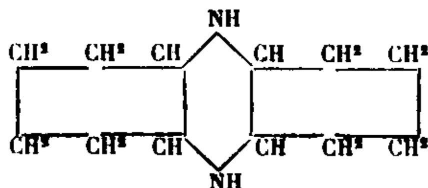
De même, cinq stéréoisomères sont prévus par la théorie, avec des pipérazines tétrasubstituées; c'est le cas pour la tétraméthylpipérazine.



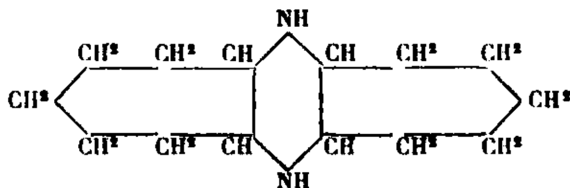
(1) Les substitutions en avant du plan du papier seront notée +.

Les deuxième et cinquième isomères sont asymétriques et sont donc dédoublables en leurs deux antipodes optiques.

Si au lieu d'envisager dans le noyau pipérazinique, des substitutions CH^3, C^2H^5, etc., on introduit des chaînes polyméthyléniques $(CH^2)^4$, $(CH^2)^5$, etc., on peut obtenir des composés tels que :



Bis.tétraméthylène pipérazine.



Bis.pentaméthylène pipérazine.

et le nombre de stéréoisomères possibles est le même que précédemment en supposant un plissement des chaînons polyméthyléniques.

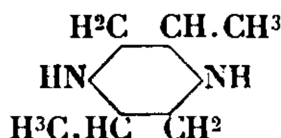
Du reste, l'existence de tels stéréoisomères a été envisagée il y a déjà longtemps et certains d'entre eux possédant des substitutions acycliques avaient été isolés.

En 1893, Stœhr (2) obtient deux pipérazines par hydrogénation à l'alcool et sodium de la diméthyl-2.5-pyrazine ; l'une d'elles est dédoublée par Kipping et Pope (3) en 1926.

A la même époque, Wolff (4) trouve trois isomères de la tétraméthylpipérazine par ce même mode d'hydrogénation, mais Stœhr (5) ne parvient qu'à l'isolement de deux d'entre eux ; en 1929, Kipping (6) découvre une nouvelle base tétraméthylée stéréoisomère et soupçonne l'existence d'un quatrième isomère; au même moment nous mettions en évidence cette même pipérazine.

Nous nous proposons dans une première partie d'étendre nos connaissances sur l'obtention, et l'étude des propriétés de différents dérivés pipéraziniques stéréoisomères appartenant à des groupes différents : diméthyl-2.5, tétraméthyl, bis-tétraméthylène, bis-pentaméthylène-pipérazines.

Première partie. — Diméthyl-2.5-pipérazine $C^6H^{14}N^2$.



§ Ier. — Historique.

La diméthyl-2.5-pipérazine est obtenue par fixation de six atomes d'hydrogène sur la diméthyl-2.5-pyrazine ; celle-ci est préparée le

(2) *J. prakt. Chem.* 1893, t. 47, p. 508.
(3) *J. Chem. Soc.*, 1926, t. 115, p. 1076.
(4) *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 721.
(5) *J. prakt. Chem.*, 1897, t. 55, p. 74.
(6) *J. Chem. Soc.*, 1929, t. 118, p. 2889.

pins souvent par réduction de l'isonitrosoacétone selon le procédé de Gabriel et Pinkus (7).

Etard (8) parvient également à la formation de ces pyrazines substituées et en particulier de la glycoline que Stœhr (9) assimile à la diméthyl-2.5-pyrazine, par distillation d'un mélange de glycérine, chlorure et phosphate d'ammonium; après transformation en sel de mercure et décomposition par la potasse, on isole après rectification la pyrazine diméthylée.

Mais cette préparation fournit un rendement peu élevé, aussi est-il préférable de réduire l'isonitrosoacétone; ce corps est obtenu par la méthode de Ceresole (10) par action du nitrite de sodium sur l'acétylacétate d'éthyle en milieu alcalin, puis traitement à 0° par l'acide sulfurique et extraction à l'éther; la recristallisation abandonne l'isonitrosoacétone F. 62-63°.

Gabriel et Pinkus sont parvenus à réduire cette dernière en la projetant dans un mélange de chlorure stanneux chlorhydrique refroidi; l'excès de sel stanneux est détruit par addition de chlorure mercurique et la diméthyl-pipérazine entraînée à la vapeur d'eau; après passage par le sel de mercure et décomposition par la potasse, la distillation fournit une huile Eb_{760} : 152-153°, qui par refroidissement prend en masse à + 15°, correspondant aux données de Stœhr et Arens (11), tandis que Treadwell et Steiger (12) pensaient que cette base se décomposait vers 170-180°.

En 1893, Stœhr (13) soumet la diméthyl-2.5-pyrazine à l'hydrogénation par l'alcool et le sodium; la base obtenue est un mélange de deux pipérazines α et β que Stœhr sépare par cristallisation du chlorhydrate; ces deux corps et leurs dérivés présentent les caractères suivants:

Base α : Eb_{760} = 162° P.F. = 118°
— : Dér. dinitrosé : P.F. = 172° Dér. dibenzoylé : P.F. = 225°
Base β : Eb_{760} = 162° P.F. = 114°
— : Dér. dinitrosé : P.F. = 95° Dér. bibenzoylé : P.F. = 152°

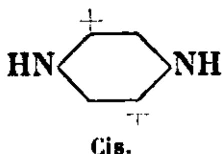
Notons que le dérivé β est toujours obtenu en petite quantité par rapport au dérivé α, et que le tartrate de l'α-diméthyl-2.5-pipérazine constitue le *lycétol* préparé par les Etablissements Bayer, le dérivé β se retrouvant dans le résidu de fabrication de ce produit.

En 1912, Pope et Read (14) recherchent si le composé β de Stœhr correspondait au dérivé *cis* ou au dérivé *trans*, et indiquent que « le cas présenté par ces stéréoisomères diffère des autres déjà « découverts, du fait que la configuration du *trans* ne possède pas « d'autre élément de symétrie qu'un centre de symétrie, tandis que

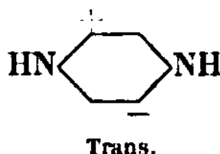
(7) *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2197.
(8) *C. R.*, 1881, t. **92**, p. 460-795.
(9) *J. prakt. Chem.*, 1894, t. **47**, p. 439.
(10) *D. ch. G.*, 1882, t. **15**. p. 1326.
(11) *J. prakt. Chem.*, 1894, t. **47**, p. 439.
(12) *D. ch. G.*, 1882, t. **15**, p. 1059.
(13) *J. prakt. Chem.*, 1893, t. **47**, p. 508; 1897, t. **55**, p. 53.
(14) *J. Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 2325.

« la configuration dn *cis* ou des isomères optiquement actifs ne « possède pas de centre de symétrie. »

Le dérivé *cis* doit donc exister d'après ces savants sous deux formes énantiomorphes optiquement actives, ie dérivé *trans* étant incapable de se dédoubler en deux isomères actifs :



Cis.



Trans.

Le *d*-bromocamphosulfonate et le dérivé *d*-oxyméthylènecamphre de la base β ont été préparés par Pope et Read, mais aucun dédoublement n'étant réalisé ils concluent à l'absence d'activité optique de cette base, et pensent que la *cis* 2.5 doit être identifiée vraisemblablement à la *cis* 2.6 (15).

En 1926, Kipping et Pope (16) montrent que cette dernière proposition doit être rejetée et que l'on parvient à scinder la *cis* 2.5 en deux isomères optiques, F. 164°, F. 140°, en combinant la base à l'oxyméthylènecamphre et traitement par le brome; par cristallisation fractionnée, les bromhydrates *d* et *l*-*cis* diméthyl-2.5-pipérazine se séparent. Le dérivé β de Stœhr est donc bien un *cis*.

Or, les divers auteurs signalent que le dérivé β est toujours obtenu en faible quantité; aussi nous nous sommes proposés de chercher un mode de préparation conduisant à un taux plus élevé de composés *cis*, en fixant six atomes d'hydrogène sur la diméthyl-2.5-pyrazine en présence de catalyseurs différents, nickel et platine (17).

§ II. — Hydrogénation catalytique en présence de nickel.

Il était intéressant de réaliser l'hydrogénation sur le nickel, car même à basse température, des amines plus simples que la pipérazine pouvaient prendre naissance. Sabatier et Mailhe (18) ont en effet montré que la pyridine à 120–200° par hydrogénation sur le nickel, donnait surtout de l'amylamine par ouverture de la chaîne, et non pas la pipéridine; de même Padoa et Fabris (19) sont parvenus à hydrogéner lentement l'acridine en présence de nickel vers 250–270°, avec formation d'α.β-diméthylquinoléine.

Il est donc possible de prévoir que la diméthyl-2.5-pyrazine peut se scinder en propylamine-*n*., isopropylamine, dipropylamine, tripropylamine, etc. Le nickel utilisé provenait de son oxyde réduit vers 250-260°; l'hydrogénation a été effectuée à basse température, 150-155°, et la diméthyl-2.5-pyrazine liquide était vaporisée très lentement sur le nickel (5 gouttes toutes les 10 minutes), le tube à catalyse chauffé électriquement, se terminait par un ballon plon-

(15) *J. Chem. Soc.*, 1914, t. 103, p. 219.
(16) *J. Chem. Soc.*, 1926, t. 115, p. 1076.
(17) Voir Godchot et Mousseron, *C. R.*, 1930, t. 190 p 798; *Bull. Soc. Chim.*, 1930 (4), t. 47, p. 518.
(18) *C. R.*, 1907, t. 44, p. 784.
(19) *Rendi Conti Accad. Lincei*, 1907, t. 16, p. 921

geant dans la glace de façon à recueillir les amines de décomposition très volatiles.

Dès le début de l'hydrogénation, on observe une absorption d'hydrogène et un faible dégagement d'ammoniac, puis une heure après apparaissent à l'extrémité du tube des cristaux transparents imbibés de traces de liquide; peu à peu les cristaux augmentent de volume et s'orientent en forme de losanges.

En fin d'expérience, 8 g. de pyrazine ont été entraînés sur le nickel, sans qu'il y ait eu formation sensible d'amines volatiles.

Par rectification du produit d'hydrogénation, on isole :

1 g. [Eb_{760} : 152°] présentant les caractères de la diméthyl-2.5-pyrazine.

6 g. [Eb_{760} : 161°] se prenant en masse par refroidissement.

Le rendement en pipérazine est donc de 72 0/0 et 12 0/0 de pyrazine est récupérée.

Examinons ensuite si l'on a obtenu le dérivé *cis* ou *trans*, ou le mélange des deux diméthylpipérazines stéréoisomères. Leur faible différence de solubilité et de point de fusion, 118° ou 114° ne permet pas de les séparer directement; aussi avons-nous suivi les indications de Stœhr, le chlorhydrate β étant le plus soluble dans l'alcool absolu.

La pipérazine brute, F. 117°, est dissoute dans le minimum d'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique, puis cette solution est évaporée au B.-M. ; le résidu est ensuite repris par l'alcool absolu et le filtrat abandonné à cristallisation. Des cristaux blancs, brillants, se déposent: on les sépare et on en prépare les dérivés dinitrosé et dibenzoylé qui, après recristallisation, donnent les constantes : F. 172°, F. 225°, correspondant bien aux caractères fournis par les dérivés du composé *trans*.

En poursuivant la cristallisation dans l'alcool, on recueille dans les queues des cristaux sur lesquels on effectue la préparation des dérivés dinitrosé et dibenzoylé F. 172°, F. 225°, correspondant au dérivé *trans*. De plus, par décomposition du chlorhydrate par la potasse et recristallisation de la base dans le chloroforme, on obtient des cristaux losangiques F. 118°.

En résumé, le fractionnement du chlorhydrate montre que l'hydrogénation de la diméthyl-2.5-pyrazine en présence de nickel à 150-155°, conduit uniquement avec un bon rendement, à la diméthyl-2.5-pipérazine de Stœhr ou *trans* de Kipping-Pope, sans traces de dérivé β ou *cis*. En outre, ces résultats prouvent que dans ces circonstances, le noyau pyrazinique offre une plus grande résistance que le noyau pyridinique dont le cycle est rompu durant l'hydrogénation.

§ III. — Hydrogénation catalytique en présence de platine.

Après l'hydrogénation sur le nickel, nous avons essayé l'hydrogénation en présence de platine; celui-ci a été préparé suivant la technique de Voorhes-Adams (20) modifiée par Adams-Schriner (21)

(20) *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, p. 1397.
(21) *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, p. 2171.

par action du nitrate de sodium en fusion sur l'acide chloroplatinique.

108 g. de pyrazine, nécessitant $3 \times 22{,}5 = 67^{l}{,}5$ d'hydrogène, 1 g. devra fixer $0^{l}{,}610$ pour être transformé en pipérazine.

Dans un ballon muni d'un tube latéral réuni au gazomètre d'hydrogène, on place :

2.5.Diméthyl pyrazine................	10 g.
Acide acetique crist..................	20 cm^3
Platine catalytique....................	2 g.

La réduction est tout d'abord assez lente et on doit réchauffer le mélange pour la déclancher; peu à peu l'hydrogène se fixe, mais il faut revivifier à plusieurs reprises, le platine par un courant d'oxygène. La quantité théorique d'hydrogène, $6^{l}{,}100$, est fixée après 8 heures d'agitation (22).

Le liquide obtenu est fortement coloré en noir, probablement par formation d'hydrosol de platine, et la centrifugation, même rapide, ne parvient pas à séparer le catalyseur; aussi on ajoute un grand excès de potasse et on entraîne par un courant de vapeur d'eau. Le distillat est traité par du chlorure mercurique qui précipite un sel mercurique $C^6H^{14}N^2$, 2ClH, $4Cl^2Hg$; celui-ci est essoré, lavé rapidement à l'eau et décomposé par une solution concentrée de potasse à l'ébullition; la base entraînée par l'eau est reçue sur de la potasse solide et on l'extrait à l'éther, après évaporation du solvant, les cristaux ont un F. 116°.

A-t-on obtenu le dérivé *cis* ou *trans*, ou le mélange des deux stéréoisomères ?

La pipérazine brute F. 116° est divisée en deux parts dont la plus importante est transformée en chlorhydrate; celui-ci recristallisé dans l'alcool absolu comme précédemment, abandonne un produit dont les dérivés dinitrosé et dibenzoylé (F. 172°, F. 225°) correspondent au dérivé α ou *trans*. En poursuivant la cristallisation en milieu alcoolique, on obtient en queue de fines aiguilles nettement plus solubles dans l'alcool, dont il a été préparé les dérivés dinitrosé et dibenzoylé, qui, après recristallisation, donnent : F. 95°, F. 151° correspondant au dérivé β ou *cis*; mais celui-ci est en très faible proportion par rapport au dérivé *trans* (quelques centièmes).

Nous avons préparé en outre le dérivé dinitrosé sur la deuxième portion de la pipérazine F. 116° par action du nitrite de sodium en milieu chlorhydrique, celui-ci est séparé par filtration et présente un F. 171° tandis que le dérivé dinitrosé de la base *cis* plus soluble, a été recherché dans le filtrat. Celui-ci est évaporé à siccité au B.-M., après addition d'acide chlorhydrique à 5 0/0 pour décomposer l'excès de nitrite de sodium; le résidu sec est repris deux fois par l'alcool absolu vers 50° qui dissout le dérivé nitrosé. Après évaporation de l'alcool, le résidu est dissous dans l'eau chaude et

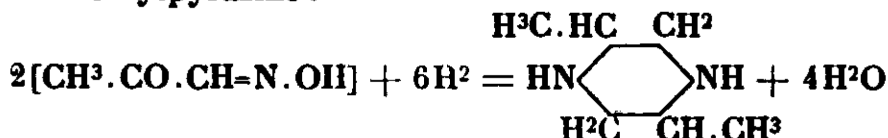
(22) Nous avons examiné si l'hydrogénation pouvait être réalisée en milieu éthéré sans addition d'acide acétique, mais dans ces conditions aucune fixation d'hydrogène n'est possible.

la solution abandonnée à cristallisation; quelques cristaux F. 172° se séparent puis le dérivé F. 95° se dépose.

Il est donc prouvé que l'hydrogénation de la diméthyl-2.5-pyrazine en milieu acétique et en présence de platine fournit avec un bon rendement le dérivé *trans* pipérazinique, accompagné de 5 0/0 environ de dérivé *cis*; ces résultats rappellent ceux obtenus par la réduction avec le sodium en milieu alcoolique.

§ IV. — Hydrogénation de l'isonitrosoacétone en présence de platine.

Nous avons eu en outre l'idée d'essayer la réduction directe de l'isonitrosoacétone en solution acétique et en présence de platine catalytique de façon à réaliser la réaction suivante, avec passage probable et successif à l'aminocétone instable : $CH^3.CO.CH^2.NH^2$, et à la diméthylpyrazine :



87 g. isonitrosoacétone devront donc fixer $3 \times 22,5 = 67^{l},5$ d'hydrogène, et par gramme, $0^{l},770$.

Dans un ballon tubulé réuni à un gazomètre d'hydrogène on place :

Isonitrosoacétone P.F. = 63°	5 g.
Acide acétique crist	20 cm³
Platine catalytique	2 g.

La quantité théorique d'hydrogène, $3^{l},900$, est fixée après 4 h. d'agitation, avec une seule revivification.

On alcalinise fortement avec de la potasse et on entraîne à la vapeur d'eau (23); le distillat est additionné d'une solution de sublimé précipitant un sel mercurique qui est essoré et lavé rapidement à l'eau. Celui-ci est décomposé par une solution concentrée de potasse à l'ébullition et le distillat recueilli sur la potasse solide, la distillation est poursuivie jusqu'à cessation de précipité.

L'ensemble est extrait à l'éther, le solvant est évaporé et le résidu distillé, on obtient un liquide Eb_{760} : 161° prenant en masse par refroidissement F. 116°. On parvient donc à la diméthyl-2.5-pipérazine par hydrogénation directe de l'isonitrosoacétone en présence de platine avec un rendement de 70 0/0; de plus on a constaté, par cristallisation fractionnée du chlorhydrate et du dérivé dinitrosé, que l'on obtenait le dérivé *trans* ainsi qu'une faible proportion de composé *cis*.

***

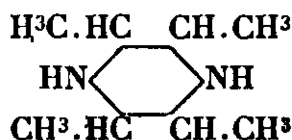
En résumé, ces recherches nous ont permis d'indiquer trois nouveaux modes de formation de la diméthyl-2.5-pipérazine soit par

(23) Au début de la distillation, il se dégage une faible quantité d'ammoniac.

hydrogénation de la diméthyl-2.5-pyrazine en présence de nickel ou de platine, soit par hydrogénation de l'isonitrosoacétone avec le platine.

Ces trois procédés nous ont toujours conduit au dérivé *trans*, mais, seule l'hydrogénation au platine a fourni en plus une faible quantité de dérivés *cis*, accompagnant l'autre isomère.

Deuxième partie. — Tétraméthylpipérazine $C^8H^{18}N^2$.



§ Ier. — Travaux antérieurs.

La tétraméthylpipérazine est préparée par hydrogénation de la tétraméthylpyrazine, celle-ci pouvant prendre naissance dans plusieurs réactions.

Wolff (24) l'a obtenue pour la première fois par action de l'aniline sur l'acide bromolévulique, la tétraméthyldiphénylpyrazine une fois formée se décomposant en donnant la tétraméthylpyrazine.

Cette base a été isolée par Stœhr (25) comme produit secondaire de la préparation de la triméthylpyrazine par chauffage du bromométhylate de diméthylpyrazine.

En 1891, Vladesco (26) donne un procédé permettant d'obtenir la tétraméthylpyrazine avec un meilleur rendement, par action de l'ammoniac sur l'α-chlorométhyléthylcétone en solution alcoolique. Nous avons préparé cette cétone chlorée en adoptant pour la chloruration, le procédé de Béhal et Detœuf (27); la butanone est traitée par une solution de monochlorurée en présence d'acide acétique, la liqueur est abandonnée plusieurs jours en agitant de temps à autre; après extraction à l'éther, évaporation du solvant, le résidu de la distillation est fractionné pour séparer l'α-chlorobutanone (Eb_{760}: 117-119°) du dérivé β dont le point d'ébullition est plus élevé.

L'α-chlorobutanone, en solution alcoolique est traitée par l'ammoniac et la solution abandonnée plusieurs jours; le chlorure d'ammonium formé est essoré et le filtrat porté à l'ébullition pour favoriser la transformation en pyrazine; après avoir distillé l'alcool, le résidu est dissous dans l'eau chaude et abandonné à cristallisation; après purification et dessiccation, on sépare des aiguilles soyeuses, blanches, sublimables, F. 86°.

En 1893, Wolff (28) soumet la tétraméthylpyrazine à l'hydrogénation par le sodium en milieu alcoolique; il n'obtient pas une seule base, mais un mélange de plusieurs bases stéréoisomères:

(24) *D. ch. G.*, 1880, t. **20**, p. 431.
(25) *J. prakt. Chem.*, 1895, t. **53**, p. 501.
(26) *Bull. Soc. Chim.* 1891 (3), t. **6**, p. 807.
(27) *C. R.*, 1911, t. **153**, p. 1229.
(28) *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 721.

	Base α	Base β
F.	46°	huile
Eb_{760}	171°	176°
Dérivé dinitrosé. F.	154°	99°
Dérivé dibenzoylé. F.	245°	173°

En outre ce savant semble avoir entrevu une autre tétraméthylpipérazine qu'il ne peut isoler mais dont il prépare le dérivé dinitrosé F. 82-86°.

Dans un mémoire important Stœhr (29) en 1897, reprenant les travaux de Wolff sépare par cristallisation fractionnée des chlorhydrates deux bases α et β; de plus, d'après lui, la pipérazine possède un F. 37°, son dérivé dinitrosé ayant un F. 157°.

En 1930, nous étions amené, au cours de notre travail, à étudier différents modes d'hydrogénation de la tétraméthylpyrazine ; une nouvelle tétraméthylpipérazine stéréoisomère F. 69-70° (dérivé dinitrosé F. 173°) avait été mise en évidence par nous lorsque nous avons eu connaissance des travaux publiés à la même époque de Kipping (30). Ce savant, en effectuant la réduction du chlorhydrate de tétraméthylpyrazine dans l'alcool absolu en présence d'oxyde de platine et d'acide acétique, obtient le dérivé de Wolff ainsi qu'un autre isomère γ F. 67-68° possédant un dérivé dinitrosé F. 174°; avec le palladium les résultats sont identiques mais la réduction est moins rapide. Kipping montre ensuite que l'hydrogénation en présence de nickel, ne conduit pas à la formation de pipérazine, tandis que l'amalgame d'aluminium en milieu neutre fournit les dérivés α, β, γ; il indique également que la réduction par l'étain en présence d'acide chlorhydrique donne 4 isomères, le dernier ayant été obtenu en petite quantité et possédant un dérivé dinitrosé F. 189°. Ce même auteur a récemment dédoublé l'isomère β en deux isomères actifs (31).

§ II. — Hydrogénation en présence de nickel catalytique.

L'hydrogénation de la tétraméthylpyrazine en présence de nickel vers 160-170° a été tentée par nous ; le produit était placé dans une petite nacelle pouvant être enfoncée progressivement dans le tube à catalyse de façon à le sublimer très lentement ; un faible dégagement d'ammoniac est caractérisé au début et il se dépose peu à peu de longues aiguilles sans traces d'amines liquides de décomposition. Ce composé, de masse sensiblement égale à celui mis en expérience, rappelle la pyrazine elle-même F. 85°; de plus, ni le dérivé dinitrosé, ni le dérivé dibenzoylé ne peuvent être préparés, et il est possible de conclure qu'aucun atome d'hydrogène ne s'est fixé, résultat analogue à celui de Kipping.

(29) *J. prakt. Chem.*, 1897, t. 55, p. 74.
(30) *J. Chem. Soc.*, 1929, t. 118, p. 2889.
(31) *J. Chem. Soc.*, 1931, t. 120, p. 1160.

§ III. — Hydrogénation en présence de platine catalytique.

Après la réduction sur nickel, l'hydrogénation en présence de platine préparé selon Voohers et Adams a été réalisée.

136 g. de tétraméthylpyrazine doivent fixer $3 \times 22^l,5 = 67^l,5$ d'hydrogène pour être transformée en pipérazine correspondante, soit $0^l,500$ par gramme.

Dans un ballon réuni à un gazomètre, on place :

Tétraméthylpyrazine..................	7 g
Acide acétique crist	25 cm³
Platine catalytique....................	2 g

Après agitation durant 5 heures, la quantité théorique d'hydrogène, $3^l,5$, est fixée. La solution, alcalinisée fortement par la potasse est traitée par un courant de vapeur d'eau et le distillat additionné de chlorure mercurique; le sel de mercure précipité est essoré, lavé rapidement à l'eau et décomposé par une solution concentrée de potasse à l'ébullition; le liquide de distillation abandonne sur la potasse solide une masse blanche semi-fluide. Plusieurs opérations sont réunies, et après extraction à l'éther et distillation du solvant, la base est reprise par l'acide chlorhydrique dilué en léger excès; la solution est évaporée au B.-M. à siccité et le chlorhydrate sec dissous dans l'alcool absolu pour recristallisation. Il se sépare tout d'abord des cristaux prismatiques très peu solubles dans l'alcool; le dérivé dinitrosé a été préparé et présente après recristallisation dans l'alcool un F. 158°; de plus par décomposition de ce chlorhydrate par la potasse on obtient après recristallisation dans l'alcool de fines aiguilles F. 38°; la base α de Wolff est donc caractérisée.

En poursuivant la recristallisation dans l'alcool, on sépare un chlorhydrate formé de cristaux en tables, beaucoup plus soluble dans l'alcool; son dér. dinitrosé possède un F. 173°; et par décomposition par la potasse, ce chlorhydrate fournit une base blanche, hygroscopique faiblement anesthésique sur la langue, facilement cristallisable dans le chloroforme et présentant en tube capillaire fermé un F. 69-70°.

Cette nouvelle tétraméthylpipérazine est analogue à celle isolée par Kipping en 1929 (F. 67-68° — dérivé dinitrosé F. 174°).

Dosage d'azote. — Subst., $0^{gr},128$; N, $22^{cm^3},0$ à 17° sous 755 mm. — Trouvé : N 0/0, 20,0. — Calculé pour $C^8H^{18}N^2$: N 0/0, 19,70.

Le *chloroplatinate* de cette base a été préparé par action du chlorure de platine sur le chlorhydrate.

Dosage Pt. — Subst., $0^{gr},260$; Pt, $0^{gr},091$. — Trouvé Pt 0/0, 35,0. — Calculé pour $C^8H^{18}N^2 . 2\,ClH, Cl^4Pt$: Pt 0/0, 35,32.

Le *picrate* se présente sous forme d'aiguilles jaunes se décomposant vers 170°.

Dosage d'azote. — Subst. $0^{gr},155$; N, $25^{cm^3},5$ à 17° sous 752 mm. — Trouvé : N 0/0, 18,81. — Calculé pour $C^8H^{18}N^2, 2\,C^6H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 18,66.

L'hydrogénation de la tétraméthylpyrazine en milieu acétique en en présence de platine conduit donc à deux stéréoisomères :

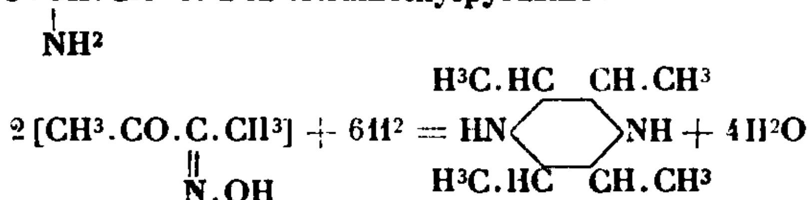
α.............	P.F. = 38°	Dér. dinitrosé...	P.F. = 158°
β.............	P.F. = 69-70°	— ...	P.F. = 173°

Kipping obtient cette dernière base par hydrogénation du chlorhydrate en milieu alcoolique en présence d'acide acétique, mais en outre il isole l'isomère β (dérivé dinitrosé F. 100-101°) au lieu du composé α.

Nos résultats, concernant le nouvel isomère, sont en accord avec les conclusions de Kipping (*J. ch. Soc.*, décembre 1929) dont nous n'avons eu connaissance qu'en avril 1930 (*Bull. Soc. Chim.*, avril 1930) alors que nos recherches avaient été faites en février 1930.

§ IV. — Hydrogénation de l'isonitrosométhyléthylcétone en présence de platine.

Envisageons maintenant la réduction directe de l'isonitrosométhyléthylcétone, avec passage probable à l'aminocétone instable : $CH^3.CO.CH(NH^2).CH^3$ et à la tétraméthylpyrazine :



101 g. d'isonitrosométhyléthylcétone doivent fixer $3 \times 22,5 = 67^l,5$ d'hydrogène pour leur transformation en tétraméthylpipérazine, soit $0^l,670$ par gramme.

La nitrosocétone a été préparée selon la méthode due à Diels et Jost (32) par action du nitrite d'amyle sur la butanone en milieu chlorhydrique; le dérivé isonitrosé est combiné à la soude, puis cette solution traitée par l'acide sulfurique à 0° ; après extraction à l'éther et distillation du solvant, la nitrosométhyléthylcétone cristallise (F. 73°).

Signalons que par réduction de l'isonitrosométhyléthylcétone avec le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique par le procédé de Gabriel et Pinkus (33), Kipping est parvenu à obtenir la tétraméthylpyrazine.

Dans un ballon réuni à un gazomètre d'hydrogène, on place :

Isonitrosométhyléthylcétone............	5 g
Acide acétique cristallisé.............	20 cm^3
Platine catalytique....................	2 g

La quantité théorique d'hydrogène, $3^l,350$ est fixée après 10 heures d'agitation, avec de nombreuses revivifications par l'oxygène. Le liquide saturé de potasse est entraîné par la vapeur d'eau et le

(32) *D. ch. G.*, 1902, t. **25**, p. 3292.
(33) *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2197.

distillat additionné de chlorure mercurique; le sel de mercure ainsi formé est essoré, lavé rapidement à l'eau et décomposé par une solution concentrée de potasse à l'ébullition; le distillat est reçu sur de la potasse solide: il se sépare une substance blanche qui est ensuite extraite à l'éther; celui-ci séché et évaporé abandonne un produit solide dont on prépare le chlorhydrate; ce sel dissous dans l'alcool absolu fournit tout d'abord par cristallisation fractionnée des prismes peu solubles dont le dérivé dinitrosé possède un F. 172°. L'hydrogénation directe, en présence de platine, de l'isonitrosométhyléthylcétone en solution acétique, fournit donc deux tétraméthylpipérazines stéréoisomères identiques à celles obtenues à partir de la tétraméthylpyrazine.

* * *

En résumé, deux tétraméthylpipérazines stéréoisomères F. 38°, F. 69-70° peuvent être préparées sur les cinq prévues par la théorie, par hydrogénation en présence de platine catalytique, soit de la tétraméthylpyrazine, soit de l'isonitrosométhyléthylcétone, alors qu'avec le nickel à 160-170° la transformation de la pyrazine en pipérazine n'a pu être réalisée.

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

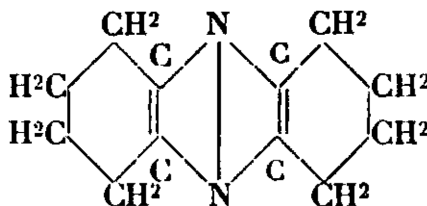
N° 25. — Contribution à l'étude de pipérazines substituées : bis-tétraméthylène pyrazine et bis-tétraméthylènepipérazines. 2e mémoire; par MM. GODCHOT et MOUSSERON.

(14.11.1931.)

L'hydrogénation de la bis-tétraméthylène pyrazine, soit par l'alcool et le sodium ou l'amalgame d'aluminium, soit en présence de nickel, conduit à une bis-tétraméthylène pipérazine (F. 132-133°).

Par hydrogénation de cette même pyrazine en présence de platine catalytique, on obtient deux nouvelles bis-tétraméthylène pipérazines stéréoisomères (F. 106-107°, F. 62-63°); trois stéréoisomères ont donc pu être isolés, ce qui conduit à admettre pour le cas étudié une représentation spatiale multiplanaire (Sachse), alors qu'autrement le nombre d'isomères se trouverait réduit à deux.

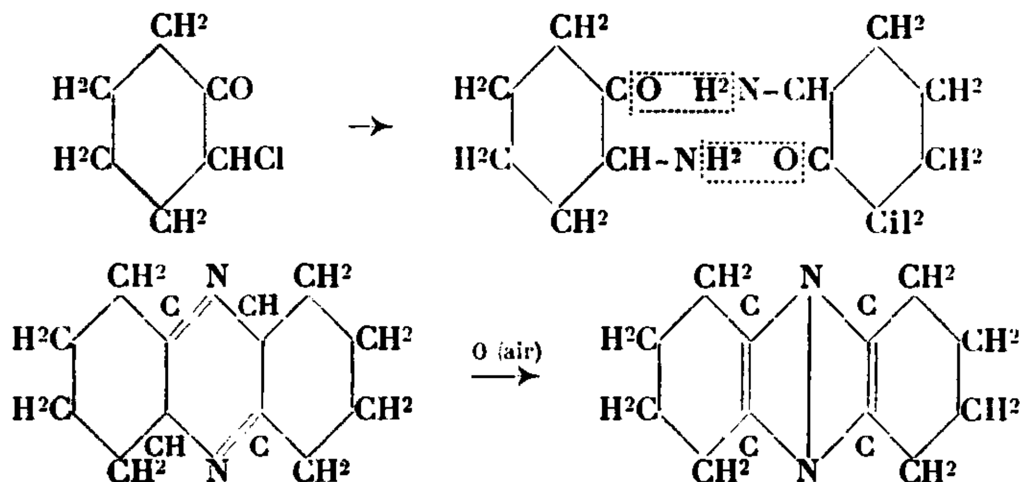
Bis-tétraméthylène-pyrazine $C^{12}H^{16}N^2$.



La bis-tétraméthylène pyrazine, encore appelée octohydrophénazine, a été préparée par l'un de nous (1) par action de l'ammoniac

(1) M. Godchot, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 444.

sec sur une solution alcoolique d'α-chlorocyclohexanone avec passage probable à l'α-amino-cyclohexanone instable (2).



La cyclohexanone chlorée Eb_{15} : 88-90°, obtenue par Bouveault et Cherau (3) par chloruration directe de la cyclohexanone, peut être préparée par action de la monochlorurée en solution acétique sur la cétone, selon le procédé de Béhal et Detœuf (4).

La solution de l'α-chlorocyclohexanone dans l'alcool absolu, à la concentration de 15 0/0 environ est refroidie et saturée lentement de gaz ammoniac, puis abandonnée plusieurs jours ; le chlorure d'ammonium est essoré et l'alcool ammoniacal chassé par distillation. La solution acidifiée est extraite à l'éther pour éliminer la cétone n'ayant pas réagi, puis la liqueur aqueuse est alcalinisée par la potasse : l'octohydrophénazine précipite, et après recristallisation dans l'acétone, on obtient des prismes tricliniques à peine colorés F. 107-108°.

Le rendement par rapport à la cyclohexanone est de 25 0/0 et on trouve constamment des produits goudronneux, incristallisables, provenant sans doute d'une condensation plus élevée en composés amino-cétoniques.

Cette octohydrophénazine avait été entrevue par G. Plancher (5) et avait pris naissance dans une réaction secondaire lors de l'action de l'ammoniac sur la chlorocyclohexanone et l'éther acétylacétique en vue de la préparation du tétrahydro-α-méthylindol.

L'un de nous avait fait connaître également certains dérivés de l'octohydrophénazine.

Le dérivé dibromé $C^{12}H^{16}N^{2}Br^{2}$ apparait sous la forme de belles aiguilles rouge orangé, F. 70° (décomp.).

Le picrate $C^{12}H^{16}N^{2}.C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$ possède un F. 167-168°.

Le chloroplatinate $(C^{12}H^{16}N^{2}ClH)^{2}PtCl^{4}$, l'iodométhylate $C^{12}H^{16}N^{2}.CH^{3}I$ qui se décompose vers 150° ont été également obtenus.

De plus, nous avons préparé un certain nombre de sels de cette pyrazine, nous allons les étudier sommairement.

(2) GABRIEL, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 57.
(3) *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 1086.
(4) *C. R.*, 1911. t. **153**, p. 1229.
(5) *Ann. Soc. Ital. Prog. Sc.*, 1911, p. 828.

CHLORHYDRATE $C^{12}H^{16}N^2.ClH.1H^2O$. Il a été obtenu par action d'une solution alcoolique saturée à froid d'acide chlorhydrique gazeux et sec, sur une liqueur alcoolique de pyrazine ; le chlorhydrate précipite totalement après addition d'éther ; on essore et lave à l'alcool pour éliminer l'acide libre et on fait recristalliser dans l'eau ; le sel apparaît sous forme de petits prismes blancs non déliquescents.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, 0gr,400 ; perte à 100°, 0gr,031, H^2O 0/0, 7,75. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,ClH,1H^2O : H^2O 0/0, 7,42.
Dosage ClH. — Subst. dess., 0gr,157 ; NO^3Ag, $n/10$ combiné, 7cc,1 ; ClH 0/0, 16;50. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,ClH : ClH 0/0, 16,27.

On obtient donc un monochlorhydrate, cristallisé avec une molécule d'eau.

BROMHYDRATE $C^{12}H^{16}N^2$,BrH.3H^2O. On le prépare selon la méthode déjà indiquée pour le chlorhydrate, ce sel est formé de cristaux en forme de plaques soyeuses, et jaunit peu à peu.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, 0gr,302 ; perte à 100°, 0gr,050 ; H^2O 0/0, 16,55. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,BrH,3H^2O, H^2O 0/0, 16,71.
Dosage BrH. — Subst. dess., 0gr,250; NO^3Ag, $n/10$ combiné, 9cc,2, BrH 0/0, 29,80. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,BrH : BrH 0/0, 30,11.

Le mouobromhydrate cristallise avec trois molécules d'eau.

IODHYDRATE $C^{12}H^{16}N^2$,IH,3H^2O. La base est traitée par la quantité minimum d'acide iodhydrique, puis le sel est additionné d'nn mélange d'alcool et d'éther, on essore et lave à l'alcool puis on recristallise dans l'eau ; il s'altère à la longue et brunit même à l'obscurité.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, 0gr,420 ; perte à 100°, 0gr,062 ; H^2O 0/0, 14,76. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,IH,3H^2O : H^2O 0/0, 14,59.
Dosage IH. — Subst. dess., 0gr,197 ; NO^3Ag $n/10$ combiné, 6cc,2 ; HI 0/0, 40,27. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,IH : IH 0/0, 40,50.

Le monoiodhydrate cristallise avec trois molécules d'eau.

SULFATE $C^{12}H^{16}N^2$,1/2SO^4H^2,2H^2O. La pyrazine est traitée par l'acide sulfurique dilué, mais le sulfate obtenu étant très soluble, on le précipite par addition d'alcool-éther ; après lavage, on recristallise dans l'eau.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, 0gr,320. Perte à 100° : 0gr,042 ; H^2O 0/0, 13,12. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,1/2SO^4H^2,2H^2O : H^2O 0/0, 13,24.
Dosage SO^3. — Subst. dess., 0gr,200; SO^4Ba, 0gr,100; SO^3 0/0, 17,15. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,1/2SO^4H^2 : SO^3 0/0, 16,95.

Le sulfate cristallise avec deux molécules d'eau.

Divers sels organiques ont également été préparés par action de l'acide sur la base en solution dans l'alcool absolu et en proportion équimoléculaire ; la liqueur alcoolique est évaporée à cristallisation et les cristaux desséchés dans le vide. En solution aqueuse, ces sels se dissocient surtout à chaud, en régénérant les deux constituants.

OXALATE $C^{12}H^{16}N^2$,1/2,$C^2O^4H^2$. Ce sel est formé par des cristaux prismatiques blancs, assez volumineux.

Subst., 0gr,111; HONa n/10, 9cc,1 (6); N 0/0, 11,47. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,1/2$C^4O^4H^4$: N 0/0, 11,15.

TARTRATE $C^{12}H^{16}N^2$,1/2$C^4O^6H^6$, Il est formé par des cristaux prismatiques incolores et se décompose par chauffage vers 190°.

Subst., 0gr,130; HONa n/10, 9cc,3; N 0/0, 10,31. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,1/2$C^4O^6H^6$: N 0/0, 10,63.

CITRATE $C^{12}H^{16}N^2$,1/3$C^6H^8O^7$. Ce sel a une apparence microcristalline et se décompose par chauffage vers 200°.

Subst., 0gr,120; HONa n/10, 6cc,5; N 0/0, 7,58. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,1/3$C^6H^8O^7$: N 0/0, 7,36.

BENZOATE $C^{12}H^{16}N^2$,$C^7O^2H^6$. Il est formé de cristaux quadratiques brillants se décomposant par chauffage vers 190°.

Subst., 0gr,110; HONa n/10, 8cc,8; N 0/0, 8,94. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$, $C^7O^2H^6$: N 0/0, 9,03.

SALICYLATE $C^{12}H^{16}N^2$,$C^7O^3H^6$. Ce sel est formé de petites plaques brillantes,

Subst., 0gr,133; HONa n/10, 8cc,3; N 0/0, 8,73. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$, $C^7O^3H^6$: N 0/0, 8,58.

De même, nous avons préparé quelques dérivés de l'octohydrophénazine.

SEL D'OR $C^{12}H^{16}N^2$,ClH,Cl^3Au,3H^2O. Il a été obtenu par action d'une solution de chlorure d'or sur une solution concentrée de chlorhydrate de la base; il est soluble dans l'eau et cristallise en forme d'aiguilles prismatiques jaunes.

Dosage H²O. — Subst. dess. à l'air, 0gr,320; perte à 100°, 0gr,030; H^2O 0/0, 9,37. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,ClH,$AuCl^3$,3H^2O: H^2O 0/0, 9,27.

Dosage Au. — Subst. dess. 0gr,290; Au, 0gr,108; Au 0/0, 37,24. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,ClH,$AuCl^3$; Au 0/0, 37,33.

Le chloraurate cristallise donc avec trois molécules d'eau.

SEL DE MERCURE $C^{12}H^{16}N^2$,ClH,Cl^2Hg. La solution neutre de chlorhydrate de la base est additionnée de sublimé; le précipité blanc obtenu est lavé à l'eau.

Dosage Hg. — Subst., 0gr,579; HgS, 0gr,269; Hg 0/0, 40,07. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,ClH,Cl^2Hg: Hg 0/0, 40,36.

SEL STANNEUX $C^{12}H^{16}N^2$,ClH,Cl^2Sn. Il est obtenu par action du chlorure stanneux sur une solution concentrée et neutre du chlorhydrate de pyrazine; le précipité est lavé rapidement à l'eau.

Dosage Sn. — Subst., 0gr,335; SnO^2, 0gr,120; Sn 0/0, 28,20. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2$,ClH,Cl^2Sn : Sn 0/0, 28,70.

Essais d'obtention de nouvelles pyrazines.

Nous avons cherché à obtenir de nouvelles pyrazines par action de l'ammoniac sur les dérivés monochlorés d'autres cétones hydroaromatiques telles que l'α-monochlorocyclopentanone, l'α-chloro-*m*-

(6) Les dosages d'azote ont été effectués par kjeldahlisation suivie d'un dosage au formol (RONCHÈSE); le nombre de HONa 0/0 indiqué correspond au dosage après neutralisation du liquide de destruction et addition de formol.

méthylcyclohexanone et l'α-chloro-*p*-méthylcyclohexanone en solution alcoolique (7).

La bis-triméthylène pyrazine pouvait en effet être préparée par action de l'ammoniac sur l'α-monochlorocyclopentanone ($Eb_{18} = 80$-$82°$). Cette cétone chlorée en solution alcoolique fortement refroidie, est traitée par un courant très lent de gaz ammoniac; la solution jaunit faiblement et peu à peu du chlorure d'ammonium se dépose; ce dernier essoré, le filtrat est distillé et le résidu, constitué par une huile, ne prend pas en masse par refroidissement et brunit rapidement même à l'obscurité. Cette substance incristallisable se décompose par distillation dans le vide, réduit les sels d'or et de platine, ne fournit pas de picrate.

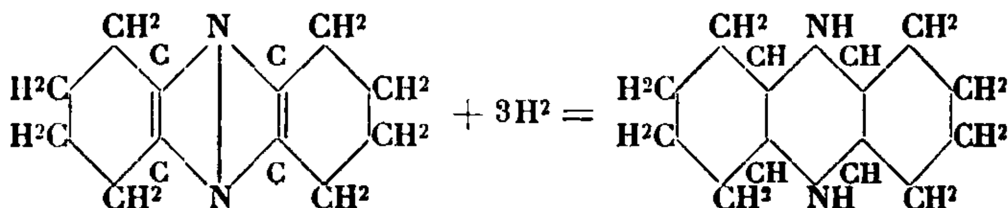
Un nouvel essai a été tenté en distillant l'alcool ammoniacal dans le vide, mais le résultat est identique et le produit obtenu est fortement coloré et visqueux; de plus, aucune purification n'est possible par lavage à l'éther de la solution chlorhydrique de cette base, traitement par la potasse et extraction à l'éther.

De même, nous avons pensé obtenir la 1.4'-diméthyl-bis-tétraméthylène pyrazine et la 2.3'-diméthyl-bis-tétraméthylène pyrazine par action de l'ammoniac sur l'α-chloro-*m*-méthyl-cyclohexanone et l'α-chloro-*p*-méthyl-cyclohexanone; dans ces deux cas on observe toujours un dépôt de chlorure d'ammonium, mais après distillation de l'alcool, le produit est encore incristallisable et brunit rapidement.

Il semble donc que l'amino-cétone se forme tout d'abord, mais qu'elle ne se condense pas normalement avec une autre molécule pour donner une pyrazine comme cela se produit en général; cette condensation se poursuit au delà de ces limites en donnant des produits colorés et visqueux. D'ailleurs ces mêmes produits sont obtenus à côté de la bis-tétraméthylène pyrazine avec l'α-chlorocyclohexanone, mais en bien moindre proportion; dans le cas des trois cétones chlorées étudiées, ces corps de forte condensation semblent être seuls à se former. Nous verrons plus loin au contraire que l'α-chlorocycloheptanone fournit la pyrazine attendue.

Hydrogénation de la bis-tétraméthylène pyrazine.

Nous avons vu que la diméthyl-2.5-pyrazine et la tétraméthyl pyrazine pouvaient fixer six atomes d'hydrogène pour être transformées en pipérazines correspondantes; il paraissait donc intéressant d'envisager l'hydrogénation de la bis-tétraméthylène pyrazine en bis-tétraméthylène pipérazine.



(7) Voir M. Godchot et M. Mousseron, *Bull. Soc. chim.*, 1931 (4), t. 49, p. 848.

Or, on a montré précédemment, dans le cas des diméthyl et tétraméthyl pyrazines, que selon le mode d'hydrogénation, il y avait formation de stéréoisomères différents.

Nous avons donc entrepris l'obtention de stéréoisomères analogues en faisant agir sur la bis-tétraméthylène pyrazine des agents d'hydrogénation différents (8).

§ I[er]. — Hydrogénation par le sodium en milieu alcoolique.

Dans un ballon à col court surmonté d'un réfrigérant à reflux et d'un petit tube permettant l'introduction de fragments de sodium placer :

Bis.tétraméthylène pyrazine	6 g.
Alcool absolu.....................	250

et introduire progressivement 20 g. de sodium, représentant cinq fois la théorie. La réduction terminée, on évapore l'alcool dans le vide pour obtenir une masse solide formée par l'éthylate de sodium et la base ayant pris naissance; on reprend plusieurs fois par l'éther anhydre ; celui-ci lavé à l'eau est séché sur sulfate de sodium puis distillé. Le résidu est dissous dans l'alcool absolu bouillant et la solution filtrée chaude ; il cristallise rapidement de longues aiguilles blanches, soyeuses, peu solubles dans l'alcool froid, d'un goût nettement amer ; recristallisé dans l'alcool et desséché ce corps possède un F. 132-133° et l'analyse, la cryoscopie, les propriétés permettent d'attribuer à cette nouvelle substance la constitution d'une bis-tétraméthylène pipérazine.

Les queues de cristallisation alcoolique fournissent des composés goudronneux ; placés sur plaque poreuse et lavés à l'alcool ils abandonnent un produit blanc, insoluble dans l'alcool et la plupart des solvants, fondant vers 240°, ne donnant pas de dérivé dinitrosé, et dont la purification est difficile ; son étude n'a pu être poursuivie.

Le rendement en corps F. 132-133° est environ de 20 0/0.

Cette méthode ne permet pas d'extraire la totalité de la pipérazine formée, une partie pouvant être enrobée par l'éthylate de sodium, aussi avons-nous préféré par la suite utiliser la technique qui suit.

Après réduction et évaporation de l'alcool dans le vide, le résidu est dissous dans l'eau et la solution distillée à nouveau pour entraîner l'alcool provenant de la décomposition de l'éthylate par l'eau. Après addition, on extrait à plusieurs reprises à la benzine ; celle-ci séchée sur sulfate de sodium anhydre, est distillée jusqu'à obtention d'un faible résidu qui est ensuite repris par l'alcool bouillant et abandonné à cristallisation.

Il faut avoir soin de ne pas porter trop longtemps à l'ébullition la solution alcoolique, la base étant facilement entraînable par les vapeurs d'alcool. On obtient une base identique à la précédente

(8) Voir M. Godchot et M. Mousseron, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 442 ; *Bull. Soc. chim.*, 1930 (4), t. 47, p. 518.

F. 132-133° après plusieurs recristallisations dans l'alcool; le rendement, légèrement amélioré, est environ de 30 0/0.

§ II. — Hydrogénation par l'éther aqueux et le sodium.

Dans un ballon à col court surmonté d'un réfrigérant ascendant, on place :

Bis.tétraméthylène pyrazine.......	6 g.
Ether............................	250 cm^3
Solution saturée de CO^3HNa	250 cm^3

puis on introduit peu à peu 20 g. de sodium.

Lorsque la totalité du sodium est entrée en réaction, l'éther est décanté, lavé à l'eau, séché puis distillé. Le résidu recristallisé dans l'alcool absolu dans lequel il est très soluble, fournit des cristaux lamelleux, blancs, sans amertume P. F. 107°, présentant les caractères de la bis-tétraméthylène pyrazine. Par cristallisation alcoolique fractionnée, il est impossible de mettre en évidence le dérivé P. F. 132-133°. L'hydrogénation de la pyrazine en pipérazine n'a donc pu être réalisée par ce mode de réduction (9).

§ III. — Réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on place :

Bis.tétraméthylène pyrazine.......	5 g.
ClH concentré.....................	25 cm^3

et on projette peu à peu 10 gr. de grenaille d'étain, tout en chauffant pour permettre sa dissolution, qui est totale en cinq heures après addition d'acide chlorhydrique. La solution refroidie, est traitée par la soude jusqu'à alcalinité franche, l'hydrate stanneux précipite puis se redissout dans l'excès d'alcali; la solution est alors extraite à plusieurs reprises à la benzine, qui est ensuite distillée après passage sur sulfate de sodium anhydre; le résidu noirâtre obtenu est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, et la solution additionnée de nitrite de sodium; aucun dérivé dinitrosé n'est obtenu alors que le noyau pipérazinique devrait en former. Il n'y a donc pas eu formation de pipérazine par ce procédé, tandis que la tétraméthylpyrazine a fourni par cette voie quatre stéréoisomères de la tétraméthyl pipérazine (Kipping). Les résultats sont semblables en remplaçant l'étain par le zinc.

§ IV. — Réduction par le chlorure stanneux chlorhydrique.

Dans un ballon contenant :

Chlorure stanneux................	20 g.
ClH concentré....................	30 cm^3

(9) Cette méthode permet la transformation facile des cétones en alcools.

introduire progressivement 5 g. de bis-tétraméthylène pyrazine. Après addition de 200 cm^3 d'eau, chauffer une heure vers 80° et abandonner une heure, puis ajouter en refroidissant successivement :

Soude à 30 0/0	125 cm^3
Chlorure mercurique en suspension dans l'eau.	20 g.

Le chlorure stanneux passe à l'état de sel stannique et on obtient le sel de mercure de la base pipérazinique ; on ajoute alors un excès de soude et on fait bouillir avec réfrigérant ascendant pour décomposer ce sel de mercure et libérer la base ; après refroidissement on extrait à l'éther à plusieurs reprises ; le solvant est distillé et abandonne un résidu qui, recristallisé dans l'alcool, fournit des cristaux P. F. 107°, ayant les caractères de la bis-tétraméthylène pyrazine.

Aucune transformation en pipérazine n'est donc possible par ce mode de réduction.

§ V. — Réduction par l'amalgame d'aluminium.

L'amalgame d'aluminium est préparé par action d'une solution alcoolique de chlorure mercurique sur l'aluminium dégraissé à l'éther, selon le procédé de Mann et Pope (10).

Dans une solution alcoolique de 5 g. de bis-tétraméthylène pyrazine chauffée vers 50° on projette peu à peu 10 g. d'amalgame d'aluminium, celui-ci entre aussitôt en réaction et disparaît en quatre heures. L'hydrate d'aluminium est filtré, la solution alcalinisée par la soude est extraite plusieurs fois à l'éther, qu'on sèche et distille ; le résidu est dissous dans l'alcool absolu, on obtient ainsi des cristaux soyeux, amers, qui, après recristallisation dans l'alcool possèdent un P. F. 132-133° identique à celui obtenu par l'hydrogénation par l'alcool et le sodium. La cristallisation fractionnée ne donne que ce dérivé pipérazinique, et on retrouve à côté une petite quantité de pyrazine non hydrogénée P. F. 107°.

§ VI. — Hydrogénation en présence de nickel catalytique.

Le nickel est préparé par réduction de son oxyde à 250°, l'activité hydrogénante du métal obtenu étant alors maxima. La sublimation de la bis-tétraméthylène pyrazine a lieu dans le tube à catalyse lui-même, la substance (5 g.) étant placée dans une nacelle introduite dans le tube et pouvant être chauffée progressivement.

Le nickel réduit est porté à 145-150°, et le produit entraîné très lentement à l'état de vapeur dans le courant d'hydrogène ; après deux heures de chauffe apparaît une substance blanche que l'on sépare et recristallise dans l'alcool ; celle-ci a un goût franchement amer et possède un P. F. 132-133°, identique au produit obtenu par hydrogénation à l'alcool et le sodium et par l'amalgame d'aluminium.

(10) *Proc. Roy. Soc. London*, 1925, t. 107, p. 80.

En poursuivant l'entraînement des vapeurs de bis-tétraméthyiène pyrazine sur le nickel, on obtient une petite quantité de liquide huileux à odeur aminée, puis de la bis-tétraméthylène pyrazine non hydrogénée. Le rendement est assez faible et malgré les précautions prises dans un certain nombre d'essais, en particulier dans l'entraînement de la pyrazine, ce rendement n'a pu être amélioré ; il semble du reste que le nickel très actif au début perde assez rapidement son aptitude hydrogénante.

Quoi qu'il en soit, il est assez intéressant d'être parvenu à fixer six atomes d'hydrogène sur la bis-tétraméthylène pyrazine par la méthode de Sabatier et Senderens, car nous avons montré, ainsi que Kipping que la tétraméthylpyrazine n'est pas hydrogénée dans ces conditions. De même, Padoa et Fabris (11) ont indiqué que i'acridine est lentement hydrogénée vers 250°, mais un chaînon de la molécule s'ouvre pour donner naissance à l'α.β-diméthyiquinoléine ; en outre, selon Padoa et Scagliarini (12), la tétrahyquinoléine soumise vers 180° à l'action du nickel donne par déshydrogénation une petite quantité de quinoléine, mais fournit surtout par transposition du scatol. Le noyau de la bis-tétraméthylène pipérazine semble donc posséder une certaine stabilité.

D'autre part, nous avons tenté l'hydrogénation en entraînant peu à peu sur le nickel chauffé vers 150° une solution de bis-tétraméthylène pyrazine dans la cyclohexane, mais aucune fixation d'hydrogène n'est constatée par le procédé.

Enfin, possédant au laboratoire un appareil catalytique (livré par l'Oxydrique française), pouvant fonctionner sous pression, nous avons soumis la bis-tétraméthylène pyrazine en solution cyclohexanique à l'hydrogénation sous 10 kg. de pression, en présence de nickel catalytique, mais ce procédé n'a fourni aucun résultat.

§ VII. — Hydrogénation en présence de platine catalytique.

Le platine utilisé est préparé selon le procédé d'Adams et Schriner (13).

188 g. de bis-tétraméthylène pyrazine exigent 67,5 l. d'hydrogène pour être transformés en pipérazine correspondante, soit $0^l,360$ par gramme. Dans un ballon muni d'un tube latéral réuni à un gazomètre d'hydrogène, on place :

Bis.tétraméthylène pyrazine........	10 g.
Acide acétique crist................	50 cm³
Platine catalytique................	2 g. (14)

L'ensemble étant agité, la fixation d'hydrogène se fait assez régulièrement, et la quantité théorique, $3^l,600$, est absorbée en deux heures.

L'hydrogénation terminée, le platine est filtré sur papier Berzé-

(11) *Rendi Conti Accad. Lincei*, 1907, t. **16**, p. 921.
(12) *Rendi Conti Accad. Lincei*, 1908, t. **17**, p. 728.
(13) *Am. chem. Soc.*, **1923**, p. 2171.
(14) Le platine, revivifié par un courant d'oxygène, peut servir à plusieurs séries d'hydrogénation identiques.

lins, ce qui exige an temps assez long, et le liltrat reste coloré en brun foncé ; celui-ci est abandonné sous une cloche en présence de potasse, et la dessiccation presque totale demande trois à quatre jours. Le résidu est repris par l'eau et additionné de potasse jusqu'à cessation de précipité, la bis-tétraméthylène pyrazine non hydrogénée précipite, on l'essore (1^{gr},500) et le filtrat est extrait à l'éther à plusieurs reprises. Après passage sur sulfate de sodium anhydre, l'éther distillé abandonne un produit visqueux qui s'organise peu à peu en cristaux prismatiques.

Celui-ci est traité par l'acétone chaud pour séparer un produit amorphe, insoluble dans la plupart des solvants, charbonnant et volatil sans résidu, et présentant un point de fusion élevé, voisin de 240° ; ce composé semble identique à celui obtenu dans la réduction par l'alcool et le sodium, et pourrait être un produit de plus forte condensation.

La solution acétonique filtrée est additionnée d'éther de pétrole ; il se forme peu à peu une substance microcristalline faiblement colorée, fondant mal vers 90°; les eaux-mères abandonnent des produits noirs, incristallisables. Le rendement obtenu est de 35 0/0 environ.

Il est certain que le produit hydrogéné n'est pas pur ; c'est sans doute un mélange et malgré de nombreuses cristallisations dans divers solvants (benzène, chloroforme, alcool, etc.) on ne parvient pas par ce procédé à en séparer les constituants; aussi après avoir essayé différents moyens, nous avons finalement adopté celui-ci.

Après hydrogénation, on ajoute 50 cm^3 d'eau à la liqueur acétique ; l'hydrosol de platine flocule et il est alors facile de séparer le métal par filtration ; l'acide acétique est chassé par faible chauffage dans le vide et la l'octohydrophénazine non hydrogénée est précipitée par la potasse comme précédemment ; au filtrat légèrement alcalin, on ajoute 15 grammes de nitrite de sodium dissous dans le minimum d'eau, puis de l'acide chlorhydrique jusqu'à légère acidité. Un précipité floconneux, à peine coloré, prend naissance, il est ensuite essoré et lavé rapidement à l'eau ; il est formé par les dérivés nitrosés des pipérazines obtenues par hydrogénation ; nous verrons en effet qu'il y en a deux.

Le produit desséché à l'air est alors dissous dans l'alcool chaud et le filtrat abandonné à cristallisation ; il se sépare tout d'abord des aiguilles groupées en étoile, peu solubles dans l'alcool froid, et présentant un P. F. 182°. En fractionnant la cristallisation et concentrant la solution alcoolique dans le vide, on obtient en queue de cristallisation une plus petite quantité de cristaux quadratiques assez volumineux, colorés en brun, très solubles dans l'alcool froid, et possédant un point de fusion instantané de 107-108°. 20 g. de bis-tétraméthylène pipérazine fournissent 8 g. du premier dérivé et 3 g. du second.

Le fait d'obtenir deux dérivés dinitrosés par hydrogénation catalytique d'une même pyrazine nous conduit à envisager plusieurs hypothèses.

1° L'un des deux peut être un dérivé mononitrosé et l'autre le dérivé dinitrosé de la même bis-tétraméthylène pipérazine ;

2° Les deux dérivés sont dinitrosés, mais sont isomères comme dans le cas des oximes syn et anti ; mais par décomposition par un acide, ces deux dérivés dinitrosés doivent redonner la même base pipérazinique;

3° Les deux dérivés dinitrosés correspondent à deux pipérazines stéréoisomères et par décomposition par un acide doivent donner deux bases pipéraziniques différentes.

En premier lieu nous avons procédé à l'analyse de ces deux dérivés nitrosés.

Dérivé nitrosé P. F. 182°. — Cette substance se présente sous la forme d'aiguilles, à peine colorées en jaune. très solubles dans la benzine, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, l'acétone, solubles dans l'alcool à chaud, peu solubles dans l'alcool à froid.

Dosage N. — Subst., 0gr,179; N, 35cc,2 à 19° sous 760 mm. — Trouvé : N 0/0, 22,51. — Calculé pour $C^{12}H^{20}N^4O^2$: N 0/0, 22,22.

Dosage C. — Subst., 0gr,215 ; CO^2, 0gr,448 ; H^2O, 0gr,159. — Trouvé : C 0/0, 56,82; H 0/0, 8,17. — Calculé pour $C^{12}H^{20}N^4O^2$: C 0/0, 57,14 ; H 0/0, 7,93.

Ces résultats confirment que le dérivé P. F. 182° correspond bien à un dérivé dinitrosé d'une bis-tétraméthylène pipérazine.

Dérivé nitrosé P. F. 107°. — Ce composé est constitué par des prismes quadratiques assez volumineux, solubles dans la plupart des solvants.

Dosage N. — Subst., 0gr,142, N, 27cc,0 à 15° sous 767 mm. — Trouvé : N 0/0, 22,36. — Calculé pour $C^{12}H^{20}N^4O^2$: 22,22.

Dosage C. — Subst., 0gr,145; CO^2, 0gr,304 ; H^2O, 0gr,108. — Trouvé : C 0/0, 57,08; H 0/0, 8,27. — Calculé pour $C^{12}H^{20}N^4O^2$: C 0/0, 57,14; H 0/0, 7,93.

Le composé β (F. 107°) est donc bien également un dérivé dinitrosé possédant une formule globale analogue au composé F. 182°.

Mais ces deux corps dinitrosés sont-ils stéréoisomères, ou correspondent-ils à deux pipérazines stéréoisomères ?

La décomposition de ces deux dérivés dinitrosés par un acide, l'acide chlorhydrique en particulier, nous permettra de tirer une conclusion ; en effet dans le premier cas une seule pipérazine prendra naissance, alors que dans le deuxième cas deux pipérazines seront isolées.

Décomposition du dérivé dinitrosé P. F. 182°. — Dans un ballon surmonté d'un tube réfrigérant, on place :

Dérivé dinitrosé P. F. 182°	2 g.
Acide chlorhydrique 1/3...........	10 cm^3

Chauffer au bain-marie bouillant jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs nitreuses, ce qui exige deux heures environ ; le liquide obtenu est coloré en jaune clair alors qu'il est brun foncé si la quantité de dérivé nitrosé est plus élevée. Le filtrat est évaporé dans le vide pour éliminer l'acide chlorhydrique, et le liquide convenablement refroidi, est additionné de potasse jusqu'à franche alcalinité : un précipité blanc prend naissance mais disparaît aussitôt ; après extraction à l'éther à plusieurs reprises, le solvant est séché sur sulfate de sodium anhydre et distillé.

Le résidu est faiblement coloré et se dissout facilement dans un

grand nombre de solvants, acétone, benzène, alcool, chloroforme, tétrachlorure de carbone; mais les solutions obtenues brunissent assez rapidement, même à l'obscurité, cependant la cristallisation dans l'alcool absolu permet de séparer des cristaux en forme d'hexagones, très amers, se carbonatant à l'air et possédant un F. 105–106° ; nous verrons plus loin que cette nouvelle base est une pipérazine stéréoisomère de la bis-tétraméthylène pipérazine P. F. 132–133°, obtenue dans l'hydrogénation par l'alcool et le sodium, l'amalgame d'aluminium et l'hydrogène en présence de nickel.

Les cristaux, une fois séparés de leurs solutions, sont incolores et ne jaunissent pas par le temps, mais si on les dissout à nouveau dans l'alcool, la solution brunit à la longue ; cette coloration n'est donc pas due à une impureté.

Cette base redonne par nitrosation, le dérivé P. F. 182° sans traces de substances différentes.

Au dérivé dinitrosé P. F. 182° correspond donc une pipérazine F. 105-106°.

Décomposition du dérivé dinitrosé P. F. 107°. — La décomposition par l'acide chlorhydrique s'effectue comme il vient d'être indiqué, et on obtient après cristallisation dans l'acétone une base formée de cristaux prismatiques incolores, hygroscopiques, amers, à odeur camphrée P. F. 50° ; desséchés dans le vide ou par recristallisation dans l'alcool absolu ou l'éther anhydre, les cristaux possèdent un point de fusion de 62-63°. Il semble donc que durant la cristallisation acétonique, le corps retienne l'acétone.

De plus la base obtenue se carbonate assez difficilement et les solutions ne brunissent pas par le temps.

Par nitrosation, on obtient uniquement le dérivé dinitrosé de départ F. 107°. Au dérivé dinitrosé P. F. 106-107° correspond donc une pipérazine F. 62-63°.

Les deux dérivés dinitrosés (F. 182° ; F. 107°) ne sont pas isomères mais correspondent à deux bis-tétraméthylène pipérazines stéréoisomères (F. 106-107° ; F. 62-63°) ; les analyses indiquées par la suite le confirmeront.

Nous avons envisagé en outre, l'hydrogénation de la bis-tétraméthylène pyrazine en présence de platine catalytique dans des milieux différents, autres que l'acide acétique.

Alcool-éther. — La base est dissoute dans l'alcool-éther à parties égales et agitée dans l'hydrogène en présence de platine ; aucune fixation d'hydrogène n'est possible, même en ajoutant un peu d'acide acétique.

Acétate d'éthyle. — La base en solution dans l'acétate d'éthyle n'absorbe pas d'hydrogène.

Cyclohexane. — L'hydrogénation ne peut être effectuée dans ce solvant. On voit donc que l'acide acétique tenant en dissolution la bis-tétraméthylène pyrazine, nous a paru être le seul solvant pratique pour cette hydrogénation ; ce fait est à rapprocher d'observations analogues ; Hamilton et Adams (15) ont en effet montré que

(15) *J. Am. chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 2260.

si la pyridine était un poison du catalyseur platine, ses sels étaient facilement hydrogénés ; d'autre part Kipping (16) n'est pas parvenu à hydrogéner la tétraméthylpyrazine en milieu alcoolique tandis que son chlorhydrate l'était facilement (17).

Nous avons donc réalisé l'hydrogénation de la bis-tétraméthylène pyrazine en milieu acétique et en présence de platine catalytique et obtenu deux bis-tétraméthylène pipérazines stéréoisomères (F. 106-107°, F. 62-63°), alors que l'hydrogénation soit en présence de nickel, soit par le sodium ou l'amalgame d'aluminium conduit à la base (F. 132-133°).

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

N° 26. — Dosage réfractométrique des acides organiques ; par Mme G. ALLARD.

(18.11.1931.)

Les acides oxalique et malonique dont la concentration est comprise entre 0,0025 *n* et 0,25 *n* peuvent être dosés en suivant réfractométriquement leur précipitation par l'acétate de plomb.

L'erreur est généralement inférieure à 2 0/0 ; dans le cas de mélanges des 2 acides elle est légèrement supérieure à cette valeur.

I. *Acides oxalique et malonique.*

Les méthodes d'analyse chimique ne permettent pas le dosage individuel des diacides organiques dans un mélange. C'est pourquoi une méthode physico-chimique fut recherchée. Il fallait trouver une propriété physique permettant de suivre la précipitation des acides par un réactif convenable : l'acétate de plomb pour les premiers termes de la série. La neutralisation des acides par une base forte peut aussi être suivie par le même procédé (1), mais l'interprétation des résultats est difficile si les acides ne sont pas suffisamment forts.

La première méthode essayée fut celle des forces électromotrices, mais cette méthode s'avéra inapplicable ; en effet, les sels de plomb empoisonnent l'électrode à hydrogène, de même d'ailleurs que les sels mercuriques, qui furent également expérimentés parce que les sels mercuriques des diacides sont insolubles. Des électrodes de plomb ou de mercure ne conviennent pas davantage, car ces métaux sont attaqués par les acides organiques.

Les indices de réfraction étant fonction de la concentration d'une solution, leur mesure constitue une méthode physico-chimique

(16) *J. chem. Soc.*, 1929, t. 118, p. 2890.

(17) Voir Vavon et Peigner, *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. 39, p. 929.

(1) L'acide acétique et l'acide propionique se dosent bien en suivant leur neutralisation par la soude, soit par la variation de force électromotrice, soit par la variation d'indice de réfraction. Malheureusement, le mélange des deux ne peut être titré de cette façon, car la neutralisation est simultanée.

permettant le dosage des acides. La précision du dosage dépend de la sensibilité du réfractomètre employé; le réfractomètre à immersion de Zeiss, jugé commode pour le cas où un précipité empêche le passage de la lumière par le fond de la cuve (ce qui élimine le réfractomètre de Pulfrich), et où le volume de la solution doit pouvoir être à peu près quelconque (ce qui limite l'emploi du réfractomètre de Féry), permet d'obtenir une précision de l'ordre de la moitié de la quatrième décimale. Un régulateur de pression d'eau permet de maintenir la température constante à 0°,5 près. Les indices correspondant aux températures qui s'écartent de la température moyenne obtenue doivent être corrigés parce que la sensibilité du réfractomètre implique la constance de la température 0°,2 près. Il suffit pour faire les corrections de se servir de la courbe de variation de l'indice de l'eau avec la température, le coefficient de dilatation des solutions diluées d'acides étant très voisin de celui de l'eau pure.

Les volumes du réactif capable de faire varier la composition de la solution étudiée sont ajoutés à celle-ci au moyen d'une microburette de Dutoit graduée en 1/100 cm^3. Ce réactif doit être suffisamment concentré pour que le volume nécessaire au tracé complet de la courbe soit petit par rapport à celui de la solution. Si le volume varie trop au cours de l'expérience, la droite représentant les variations d'indice en fonction du volume de réactif en excès s'incurve.

Les points expérimentaux très voisins du point d'intersection sont généralement aberrants. Ce fait qui se retrouve dans toutes les courbes représentant des variations de propriétés basées sur la formation de précipités est dû à la solubilité plus ou moins grande de ceux-ci.

La précipitation de solutions d'*acide oxalique*, de concentrations comprises entre 0,25 *n* (11^{gr},25 d'acide anhydre par litre) et 0,0025 *n* (0^{gr},112 par litre), par une solution d'acétate de plomb de concentration 0,99 *n*, suivie au réfractomètre, permit le dosage de ces solutions avec une erreur atteignant rarement 2 0/0. La courbe représentative est formée de 2 droites : l'une se rapportant à la diminution de concentration de la solution en acide oxalique, de coefficient angulaire négatif, croissant avec la dilution initiale et qui devient nul pour une concentration initiale voisine de 0,06 *n*, l'autre se rapportant à l'augmentation de concentration de la solution en acétate de plomb, de coefficient angulaire positif, croissant avec la concentration initiale. L'intersection de ces 2 droites représente le point pour lequel les concentrations en acide oxalique et en acétate de plomb sont nulles : son abscisse est le volume de réactif nécessaire pour précipiter exactement l'acide oxalique introduit dans le volume de solution en expérience.

Comme on a intérêt à ce que la droite représentant l'addition de l'excès de réactif ait une pente aussi grande que possible, on doit opérer sur un volume initial assez petit pour que les variations de concentration de cet excès de réactif soient rapides : la lecture du point d'intersection est alors facile, l'angle des 2 droites étant moins obtus. D'autre part, en employant un volume trop petit, on

perd l'avantage susdit, par l'augmentation de l'erreur relative sur les volumes de réactif ajoutés. L'expérience a montré que, pour des concentrations moyennes, le volume de solution permettant d'obtenir les meilleurs résultats est de 20 cm³. D'ailleurs, au-dessous de ce volume, la manipulation est rendue plus délicate par la nécessité d'employer des cuves spéciales dont la forme épouse celle du prisme du réfractomètre.

Etant donné que la concentration maximum d'une solution titrée d'acétate de plomb, vue la faible solubilité de ce sel, est 1 *n*, il est bon d'amener les solutions d'acide oxalique à des concentrations inférieures à 0,25 *n*. La ligure 1 représente le dosage de 21 cm³ d'une

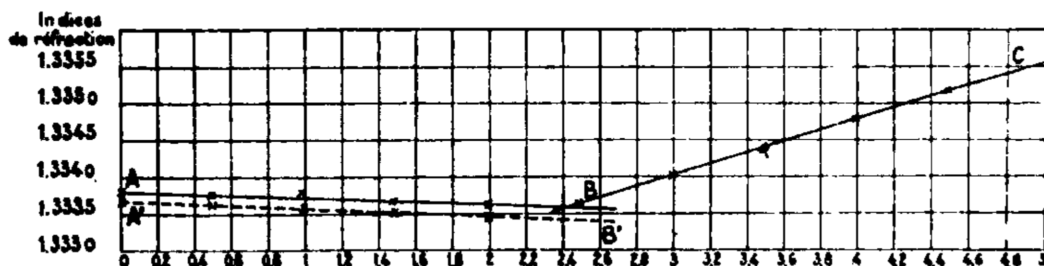


Fig. 1.

solution d'acide oxalique 0,106 *n*, avec une erreur inférieure à 1 0/0.

La solubilité de l'oxalate de plomb est suffisamment faible pour que la quantité de ce sel qui sature une solution soit incapable d'en modifier sensiblement l'indice de réfraction. Aussi la courbe de variations des indices de réfraction de mélanges d'acide oxalique et d'acide acétique en fonction de la composition de ce mélange est-elle, aux erreurs d'expérience près, confondue avec celle de précipitation de l'acide oxalique de même concentration par l'acétate de plomb. Sur la figure 1, la droite A′ B′ se rapporte à des mélanges de compositions variables d'acide acétique 0,1 *n* et d'acide oxalique 0,1 *n*, les mesures d'indice étant faites à 19°,7 : A′B′ est sensiblement parallèle à AB, droite se rapportant à la précipitation d'acide oxalique 0,1 *n*, les mesures étant faites à 18°.

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des concentrations comprises entre 0,025 *n* et 0,05 *n* : la figure 2 représente la détermination exacte du titre d'une solution d'acide oxalique 0,024 *n*, dont il a été employé 21 cm³.

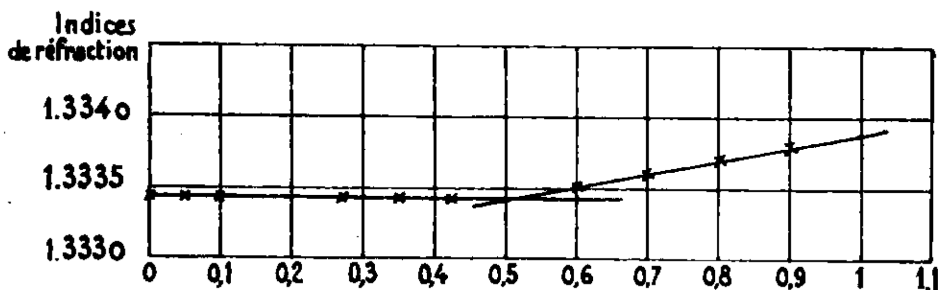


Fig. 2.

L'oxalate de plomb étant soluble à raison de 0gr,0015 par litre,

le dosage est théoriquement applicable jusqu'à une concentration en acide oxalique de 0,001 n. L'expérience a donné de bons résultats pour une solution d'acide oxalique 0,0025 n (les 20 cm³ de solution employés représentent 2mgr,25 d'acide anhydre); voir figure 3.

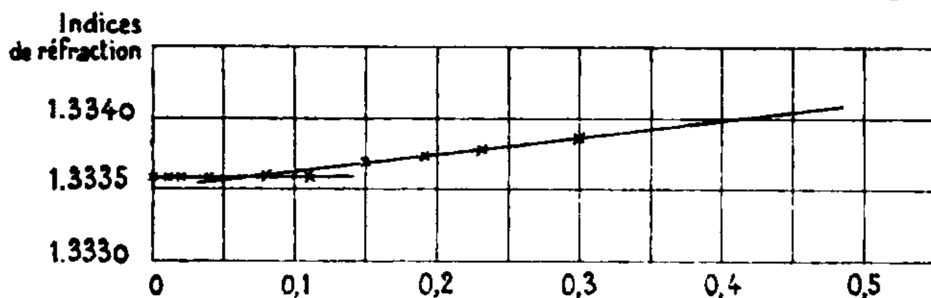


Fig. 3.

Le dosage de l'*acide malonique* peut être fait aussi en suivant la précipitation de cet acide par l'acétate de plomb, au réfractomètre. La courbe représentative est encore une droite de coefficient angulaire négatif, mais, dans ce cas, la solubilité du malonate de plomb est suffisante pour provoquer une brusque augmentation d'indice dès l'addition des premières gouttes de réactif.

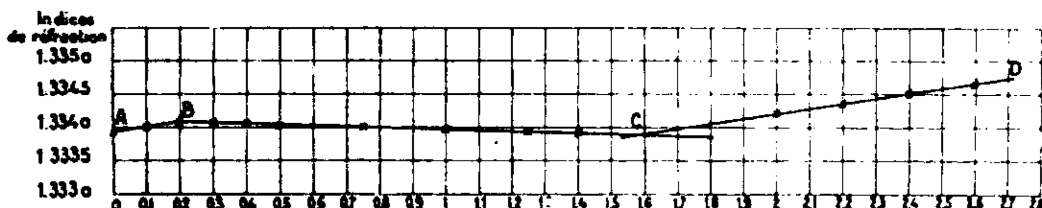


Fig. 4.

La figure 4 représente graphiquement le dosage de 20 cm³ d'acide malonique 0,075 n. La droite AB indique les variations d'indice du mélange d'acide acétique et du malonate de plomb formés. A partir de B, le coefficient de solubilité du malonate de plomb est atteint et la droite BC correspond à la diminution de concentration de l'acide malonique. La droite CD représentant les variations d'indice en fonction des quantités croissantes de réactif en excès, le point C indique exactement la fin de la précipitation.

L'expérience a donné de bons résultats pour une solution d'acide malonique 0,01 n, soit 0gr,52 d'acide par litre (les 20 cm³ de l'expérience ont donc employé 0gr,01 d'acide). (Voir figure 5).

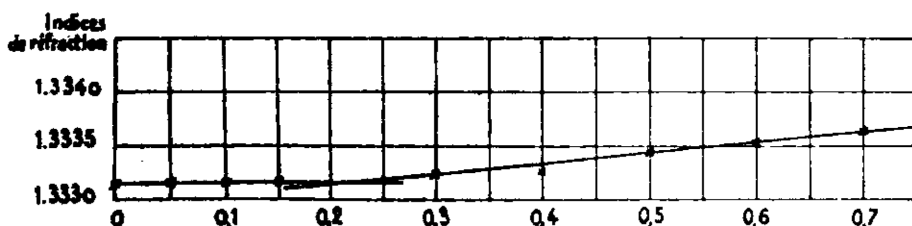


Fig. 5.

Les *acides oxalique et malonique* ont pu être dosés dans leur *mélange*. Les erreurs sont supérieures à celles obtenues dans le cas où les acides sont isolés : dans les expériences faites, l'erreur sur la quantité d'acide oxalique a varié de 0 à 3 0/0, celle sur l'acide malonique de 0 à plus de 6 0/0.

La courbe représentative d'un tel mélange se compose de 4 droites : AB correspond à la précipitation de l'acide oxalique, BC au malonate de plomb soluble, CD à la précipitalion de l'acide malonique et DE à l'acétate de plomb en excès. Le volume de réactif nécessaire pour précipiter tout l'acide oxalique est indiqué par l'abscisse du point B. La différence des abscisses des points B et D indique le volume de réactif nécessaire pour précipiter tout l'acide malonique.

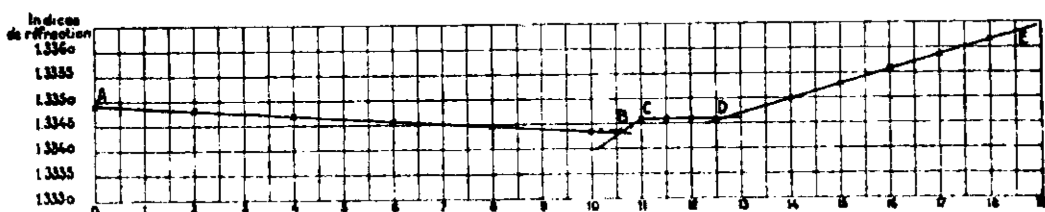


Fig. 6.

La figure 6 correspond à un dosage de 40 cm³ d'un mélange d'acide oxalique 0,25 *n* et d'acide malonique 0,05 *n*. Le point B indique le volume d'acétate de plomb 0,95 *n* nécessaire pour précipiter l'acide oxalique introduit, à 1 0/0 près. Le point D représente exactement la sommes des acides oxalique et malonique contenus dans la solution.

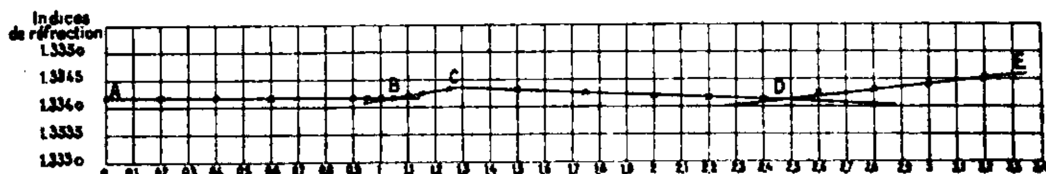


Fig. 7.

La figure 7 se rapporte au dosage de 20 cm³ d'un mélange d'acide oxalique 0,05 *n* et d'acide malonique 0,075 *n*. L'erreur sur la quantité d'acide oxalique est très voisine de 0, mais celle sur la quantité d'acide malonique est de 6 0/0.

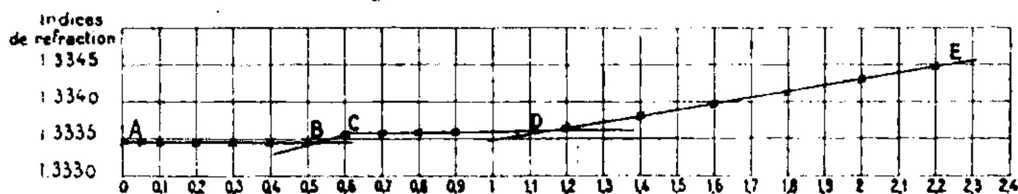


Fig. 8.

Enfin, la figure 8 est relative au cas où les deux acides présentent des concentrations assez faibles et égales (les 20 cm³ de solution employés contiennent 26 mg. de chacun des acides anhydres). Les résultats sont sensiblement théoriques.

N° 27. — Sur la formation du sulfure, du séléniure et du tellurure cuivrique; par H. PÉLABON.

23.12.1931.

Les sels cuivriques agissent sur le couple soufre-cuivre et, sur le métalloïde se forme du sulfure de cuivre. L'auteur, après avoir observé que la réaction a lieu encore avec le soufre en solution, démontre qu'il y a union directe des ions cuivriques avec le soufre et formation d'une pile dont il détermine la force électromotrice; la formule de Thomson est applicable.

En 1853, W. Wicke a indiqué une expérience curieuse ; si l'on plonge un morceau de soufre entouré d'un fil de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre, il y a production de sulfure de cuivre SCu bleu indigo.

F. Garelli (1) a étudié cette réaction en faisant varier les conditions de l'expérience; il a montré que le sulfure cuivrique se produit plus rapidement en agitant le soufre pulvérisé et la limaille de cuivre dans le sulfate en solution: il a aussi reconnu que la réaction est encore accélérée par l'ébullition. Avec un excès de cuivre ou a du sulfure cuivreux. Il a remarqué que la solution ne change pas de titre et que la réaction se produit encore, bien que très lentement, en substituant au sulfate de cuivre de l'eau distillée à l'ébullition. En opérant de la même manière avec le sélénium, il a obtenu $SeCu^2$, Se^2Cu^3 et SeCu. Avec le tellure, le composé n'a pu être déterminé exactement, il semble se rapprocher de $TeCu^4$.

Pour étudier le mécanisme de ces réactions, nous avons fait les expériences suivantes : dans un tube de verre nous avons fondu une certaine masse de soufre et nous y avons plongé une baguette de cuivre rouge, qui a été immobilisée dans le soufre solide après refroidissement. Ayant versé dans le même tube une solution de sulfate de cuivre, nous avons observé, après quelques heures, un dépôt bleu indigo partant de la baguette de cuivre et s'étendant sur la surface du soufre. La réaction a lieu d'abord sur la ligne de contact des trois phases : soufre, cuivre et sulfate de cuivre et immédiatement après sur les points communs aux trois phases soufre, sulfure SCu et sulfate de cuivre. Comme la concentration de la solution cuivrique ne varie pas, il doit se produire une combinaison des molécules de soufre et des ions cuivriques Cu^{++}. Les deux charges de l'ion passent sur le métal, mais en même temps l'ion SO^{4--} sature en un autre endroit deux charges d'un ion émis par le métal pour reformer une molécule de sulfate de cuivre. Le tout constitue une pile particulière dans laquelle le courant pénètre dans le cuivre en passant par tous les points de la ligne de contact du sulfure déjà formé, il en sort par la surface de contact du cuivre et de la solution de sulfate. D'après cela, on ne doit rien changer au résultat en plaçant entre le cuivre et le soufre un conducteur quel-

(1) F. Garelli, *Rec. tr. ch. P.B.*, 1923, t. 42, p. 818.

conque inattaquable par la solution; c'est ce que nous avons vérifié en interposant un fil d'or ou de platine, le dépôt de sulfure SCu s'est produit sur le soufre à partir du point touché par le fil. Nous avons donc utilisé des piles dont la forme la plus pratique est la suivante : dans l'une des branches d'un tube en H, on fond du soufre et on y lige par refroidissement un fil d'or, on verse une solution de sulfate de cuivre et dans l'autre branche, on plonge un fil de cuivre. Tant que la pile est ouverte, la surface du soufre reste inaltérée, mais si l'on réunit le fil d'or à la tige de cuivre, il y a production à partir de l'or d'un dépôt de sulfure bleu qui, avec le temps, envahit toute la surface du soufre. D'autres sels cuivriques comme l'azotate, l'acétate se comportent comme le sulfate. Le chlorure cuivrique ne peut être utilisé, car il est attaqué par le cuivre pour donner du chlorure cuivreux.

La concentration de la solution influe considérablement sur la vitesse de formation du sulfure. Si l'on mesure cette vitesse par la perte de poids de l'électrode de cuivre en une heure à la température du laboratoire, on trouve des nombres comme ceux-ci :

Pour une solution de	0,510 mol. au litre,	une perte de		0gr001
—	0,065	—	—	0,00017
—	0,012	—	—	0,000045

Avec l'eau pure, la perte est extrêmement faible mais pas nulle.

Nous avons observé que la même réaction se produit avec le soufre en solution, soit dans le sulfure de carbone, soit dans tout autre solvant.

Dans un tube assez large on verse une solution de soufre dans le sulfure de carbone, puis au-dessus une solution de sulfate de cuivre. Si l'on introduit un couple platine-cuivre de façon que le platine traverse la surface de séparation des deux liquides, tandis que le cuivre plonge seulement dans le sulfate, il se forme à la surface de séparation des deux liquides un dépôt bleu indigo de CuS qui atteint finalement les parois du tube et qui, dans ces conditions, sépare tellement bien les deux liquides que l'on peut retourner le tube sans que le sulfure de carbone s'écoule. Les ions Cu^{++} sont donc susceptibles de s'unir soit au soufre solide, soit au soufre en dissolution.

Au lieu d'une solution de soufre dans le sulfure de carbone, on peut utiliser du sulfure de carbone purifié soigneusement et exposer le tube à la lumière, la surface de séparation des deux liquides se recouvre encore de CuS grâce au soufre dû à la décomposition de CS^2. Même si l'on conserve l'un de ces tubes dans l'obscurité, on a encore après un temps très long un dépôt sensible de sulfure. Ce résultat semblerait prouver que dans l'obscurité le sulfure de carbone se décompose déjà faiblement avec libération de soufre.

Une autre manière de réaliser l'expérience est la suivante : dans le tube on introduit d'abord une solution saturée très dense d'azotate de cuivre, on verse au-dessus le sulfure de carbone qui surnage et la surface de séparation forme un ménisque convexe vers le bas. le sulfure de cuivre prend naissance sur ce ménisque et tombe au fond du vase.

Nous avons étudié les piles que l'on peut former comme il a été dit plus haut, même en substituant à l'or des conducteurs comme le platine, le bismuth, l'antimoine. Après avoir fermé un moment la pile sur elle-même pour amorcer le dépôt de sulfure à la surface du soufre, nous avons mesuré la force électromotrice en circuit ouvert. Celle-ci, qui varie au début, ne tarde pas à prendre une valeur constante. A la température 15°,5 nous avons obtenu :

Avec l'or comme électrode positive...........	0,2064 volt
— le platine comme électrode positive.....	0,2046
— l'antimoine — —	0,2019
— le bismuth — —	0,2042

Tous ces nombres correspondent au cas où l'électrolyte est une solution saturée de sulfate de cuivre. En remplaçant celle-ci par une liqueur très étendue (un volume de solution saturée pour 100 volumes d'eau), on trouve dans les mêmes conditions le nombre 0,1875 volt.

Il faut constater la concordance de tous ces nombres et attribuer la force électromotrice à la même réaction : combinaison directe de l'ion Cu^{++} et du soufre. La formation d'une molécule SCu correspond au passage de 2×96.540 coulombs.

Appliquons la règle de Thomson au calcul de la quantité de chaleur dégagée lors de la formation de SCu. On a :

$$4,189.Q = 2 \times 96.540.E$$

Si l'on prend pour E la valeur moyenne 0,204 volt. :

$$Q = \frac{2 \times 96.540 \times 0,204}{4,189} = 9.400 \text{ cal.}$$

Les tables de thermochimie donnent le nombre 10.100 cal. soit une différence de 7/100. Si inversement nous calculons E en prenant ce dernier nombre pour valeur de la chaleur de formation, nous trouvons 0,219 volt, nombre bien trop fort que nous n'avons jamais obtenu. Mais la règle de Thomson n'est pas toujours applicable, surtout qu'il s'agit de cuivre plongeant dans du sulfate de cuivre, il est probable que la pile s'échauffe en fonctionnant.

Considérons maintenant le cas où le soufre est en solution dans le sulfure de carbone, le dispositif utilisé est le même, on remplace simplement le soufre du tube en H par la solution sulfocarbonée. Dans les mêmes conditions de température nous avons trouvé $E = 0,2102$ volt. Mais dans la solution le soufre peut être considéré comme fondu si on examine la courbe de solubilité de ce métalloïde dans le sulfure de carbone. Cette courbe construite par Etard commence au point de fusion du sulfure de carbone et se termine au point de fusion du soufre. La chaleur de formation du sulfure doit être augmentée de la chaleur de fusion du soufre, soit 332 cal. pour l'atome gramme. On a donc $Q = 10432$ cal. et la formule de Thomson donne pour $E = 0,2263$ volt. Soit une différence de 7/100 avec le nombre trouvé plus haut.

Nous avons fait agir dans des conditions analogues, sur des

solutions cuivriques, d'autres métalloïdes comme le sélénium, l'iode, etc. Dans le cas du sélénium, nous n'avons pas pu vérifier la formule de Thomson.

L'iode donne lieu aux observations suivantes : dès que le circuit est formé la surface du corps se ternit en même temps qu'au voisinage de l'iode la teinte bleue de la solution cuivrique passe au vert. Ce changement de coloration peut être attribué ou bien à la formation d'iodure cuivrique dont certains auteurs admettent l'existence en solutions diluées, ou bien à la mise en liberté d'iode.

La mesure de la force électromotrice de la pile ouverte donne 0,357 volt. On en déduit :

$$4,189 \times Q = 2 \times 96540 \times 0,357$$

et pour Q = 16.450 cal. Ce nombre se rapproche de celui que donnent les tables pour la chaleur de formation de l'iodure cuivreux, 16.900 cal.

Il est probable que les ions cuivriques s'unissent d'abord à l'iode pour donner de l'iodure cuivrique qui, instable, libère immédiatement de l'iode.

Dans tous les cas, ces recherches ne permettent pas de conclure à l'existence de I^2Cu.

N° 28. — Étude sur la réaction permanganique du manganèse et sur une nouvelle technique permettant de la réaliser en milieu fortement chloruré tel que les eaux marines; par M. Georges DENIGÈS.

(27.12.1931.)

Amélioration et régularisation par l'emploi systématique de l'acide sulfurique, à la place d'acide azotique, des diverses techniques indiquées pour la transformation du manganèse II en ion permanganique. — Réalisation par l'usage, réglementé, des hypochlorites alcalins, en présence de Cuivre II comme catalyseur, de la réaction permanganique même en milieu fortement chloruré, avec les moindres traces de manganèse.

Nous désignons sous le nom de réaction permanganique du manganèse, la réaction ou le groupe de réactions dans lesquelles on transforme l'ion manganèse, bivalent, en ion permanganique MnO^4 dont la richesse de teinte et le spectre cannelé, si spécifique, permet de déceler, d'une manière certaine, de très faibles quantités de manganèse salifié et aussi de le doser.

Pour arriver à ce résultat, on utilise habituellement l'action oxydante sur l'ion Mn^{II}, en milieu fortement acide — généralement choisi azotique — des peroxydes de plomb ou de bismuth (1) ou, encore, du persulfate de potassium en présence de nitrate d'argent comme catalyseur (2).

Lorsqu'on se place dans les meilleures conditions, on peut ainsi

(1) L. SCHNEIDER, *Monatsh.*, 1888, t. 9, p. 242.
(2) H. MARSHALL, *Chem. News.*, 1901, t. 83, p. 76.

apprécier, et par la couleur rosée de la masse liquide et par le spectre qui lui correspond, jusqu'à 1 milligramme de manganèse salifié par litre de liquide d'épreuve.

Ces conditions optima ne sont pas toujours bien précisées dans les ouvrages de chimie analytique.

Or s'il est aisé, avec des techniques très variées, d'obtenir fort nettement la réaction permanganique lorsque la prise d'essai renferme, p. 100, des décigrammes et plus de produit manganésifère, il n'en est plus de même lorsque la teneur en ce produit est inférieure au milligramme pour le même volume de dissolvant.

En outre, l'emploi de l'acide sulfurique, non seulement en ce qui concerne les oxydants plombiques et bismuthiques, mais aussi avec les persulfates alcalins nous a toujours paru nettement préférable à celui de l'acide nitrique.

L'usage du peroxyde de bismuth est peu généralisé, cependant son action est beaucoup plus rapide que celle de PbO^2 et peut même s'effectuer à froid ainsi que l'a indiqué Schneider (3). La raison en est, peut-être, que le peroxyde de bismuth n'est pas un produit courant de droguerie et que, préparé par le procédé ancien de la voie sèche, il n'est pas toujours d'une composition et, par suite, d'une action bien constantes. Au contraire, obtenu par voie humide, selon la technique très facile à mettre en œuvre de J. Castets (4), il donne les résultats les plus satisfaisants si on l'utilise en milieu sulfurique et non en présence d'acide azotique, comme l'indiquent tous les auteurs, sans exception.

Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêté.

Mettre, dans un tube à essai, 10 cm³ du liquide manganésifère à essayer (qui, dans la prise d'essai, ne devra pas renfermer plus de 1 à 2 milligrammes de Mn métal); ajouter 1 cm³ d'acide sulfurique concentré; mélanger; porter à l'ébullition et projeter, dans le liquide, 5 à 10 centigrammes de peroxyde de bismuth en poudre et agiter de nouveau sans rétablir l'ébullition.

Très rapidement il se développe une coloration rose d'intensité évidemment d'autant plus grande qu'il y a plus de manganèse dans l'essai. La limite d'apparition de cette teinte — surtout appréciable alors par comparaison avec un témoin — est de 1 milligramme par litre. Avec 2 milligrammes, le spectre cannelé est visible, sous une épaisseur de 7 à 8 centimètres. Il faut doubler l'épaisseur, pour le constater, avec une concentration moitié moindre.

La réaction (un peu moins complète, toutefois) se fait aussi à froid mais, alors, l'excédent du réactif bismuthique reste longtemps en suspension dans le milieu, le brunit et empêche une bonne appréciation de la coloration rose à moins qu'on ne centrifuge.

Au contraire, en opérant à chaud — comme il est indiqué ci-dessus — la clarification est rapide, sans avoir recours à la centrifugation : un précipité blanc, floconneux, assez lourd, de sulfate de bismuth, se forme bientôt englobant et précipitant l'excès de peroxyde brun.

(3) *Loc. cit.*

(4) J. Castets, *Bulletin Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1901, p. 237.

Si l'on veut se servir de peroxyde de plomb comme agent d'oxydation, on opère comme avec celui de bismuth mais en en employant 0gr,50 au moins, par essai, et une fois la projection de ce réactif faite dans le liquide, on continue l'ébullition pendant deux minutes.

La sensibilité est la même qu'avec le peroxyde de bismuth mais la clarification spontanée du mélange final est beaucoup plus difficile que dans le cas de ce dernier, une notable quantité de PbO^2 restant longtemps en suspension ou adhérant aux parois du tube; pour obtenir une bonne clarification, il faut, absolument, centrifuger.

En outre, PbO^2 est souvent manganésifère et il importe de s'assurer de l'absence du métal Mn dans ce peroxyde, avant son emploi en analyse.

C'est, exclusivement, en milieu fortement nitrique, qu'on emploie constamment le procédé aux persulfates alcalins et on a donné, pour cela, de fort bonnes techniques notamment celle que M. le Professeur Gabriel Bertrand a employée dans ses belles recherches sur la diffusion biochimique du manganèse.

Toutefois, là encore et surtout pour les très minimes quantités de métal, il nous a paru préférable d'opérer en milieu faiblement sulfurique et avec une quantité diminuée du réactif catalytique, le nitrate d'argent.

La technique est ainsi réduite à son maximum de simplicité; la possibilité d'opérer avec des doses d'acide allant de 1 à 10 0/0 (en volume) lui donne une grande souplesse et permet, en outre, dans la recherche du manganèse dans les résidus d'incinération, d'éliminer toute trace de chlorures — perturbateurs vis-àvis du sel d'argent ou de l'ion permanganique formé — en dissolvant au préalable, ces résidus. dans une petite quantité d'acide sulfurique et chauffant le tout jusqu'à formation de fumées blanches afin d'éliminer, à l'état d'acide chlorhydrique gazeux, les dernières parcelles des ions chlore des chlorures.

Voici, d'ailleurs, la formule de la technique que nous proposons.

Mettre dans un tube à essai d'assez fort calibre (18 mm. environ de diamètre) 10 cm^3 de la solution manganeuse à essayer (ou de la solution sulfurique de résidus d'incinération amenée à ce volume par addition d'eau). Ajouter 5 à 6 gouttes d'acide sulfurique pur, 1 goutte d'une solution à 5 0/0 de nitrate d'argent et mélanger; porter à l'ébullition, enlever le tube du feu et y projeter aussitôt 10 centigrammes de persulfate de potassium et agiter. Il se développe bien vite, la teinte rosée, accompagnée du spectre cannelé caractéristique de l'ion permanganique, qui prend très rapidement sa valeur maxima.

On décèle ainsi, facilement, 1 milligramme de manganèse par litre de liquide. soit 1 centième de milligramme dans la prise d'essai.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, on peut porter à $0^{cm^3},5$ et même à 1 cm^3 la quantité d'acide sulfurique de l'essai sans changer les résultats.

Les réactifs oxydants, que nous venons de passer en revue, sont absolument inopérants en présence des halogénures, notamment

des chlorures qui, eu milieu acide, fournissent du chlore libre détruisant l'acide permanganique suivant la réaction :



$$MnO^4H + 7ClH = Cl^2Mn + 5Cl + 4H^2O$$

aussi tous les auteurs recommandent instamment, pour réaliser l'oxydation permanganique, de proscrire la présence de chlorures, même en faible quantité, non seulement dans le milieu que l'on essaie mais même dans les réactifs oxydants, eux-mêmes.

Cette nécessité limite donc l'usage de ces réactifs et, par suite, la réaction permanganique elle-même.

Il est cependant des cas — celui où le manganèse est noyé dans une grande masse de chlorures, comme dans l'eau de mer, par exemple — où il serait nécessaire d'utiliser cette réaction, si sûre dans ses résultats quand on la complète par l'observation spectroscopique.

Des recherches en cours sur la présence possible du manganèse dans les eaux marines nous ayant, pour cette obligation de certitude analytique, incité à la réaliser même dans ces conditions si défavorables pour les méthodes classiques, nous avons pensé qu'on pourrait se servir dans ce but, de la propriété que nous avons autrerois fait connaître (5), présentée par l'hypobromite de sodium — et plus généralement par les ions BrO et ClO, surtout aidés par l'action catalytique du cuivre — de transformer à chaud l'ion manganèse en ion permanganique.

Cette transformation se réalisant en milieu alcalin paraissait, en effet, devoir échapper à l'influence destructive des chlorures, en milieu acide.

Après maints essais, nous avons pu arriver à établir une technique des plus simples permettant de caractériser et de doser, par voie colorimétrique, le manganèse en présence de plusieurs milliers de fois son poids de chlorures ce qui, jusqu'à présent, n'avait pu être atteint.

Pour arriver à ce résultat on se sert soit d'hypobromite de sodium préparé suivant la formule habituelle dont on fait usage pour le dosage rapide de l'urée :

Hydroxyde de sodium 10*n*	10 cm^3
Eau distillée........................ ...	20
Brome..............................	1

et dont on met 5 à 10 gouttes dans 10 cm^3 du liquide manganeux additionnée préalablement d'une goutte de solution à 5 0/0 de sulfate de cuivre cristallisé, soit mieux encore et plus simplement d'hypochlorites alcalins.

On obtient d'excellents résultats en se servant aussi, comme source d'ions ClO, des produits commerciaux connus sous le nom d'eaux ou d'extraits de Javel.

Pour l'application, aux 10 cm^3 de solution manganeuse prescrits

(5) G. DENIGÈS, L'hypobromite de sodium réactif des sels de manganèse, *Bulletin Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1890, p. 144 et *Précis de Chimie analytique*, article MANGANÈSE.

pour chaque détermination et mis dans un tube à essai, on ajoute une goutte de solution de sulfate de cuivre à 5 0/0 et une goutte, seulement, d'extrait de Javel à environ 10-12 degrés chlorométriques, quand la dose de manganèse de la prise d'essai n'excède pas 15 à 20 centièmes de milligramme, 2 gouttes quand cette quantité est plus élevée, en augmentant d'une goutte pour chaque cinquième de milligramme de plus.

On agite puis on porte à l'ébullition qu'on maintient durant une minute environ puis on laisse refroidir et on centrifuge ou, encore, on laisse déposer le précipité noir d'oxyde de cuivre, un temps suffisant.

La technique est la même pour l'eau de mer que pour les solutions aqueuses simples, chlorurées ou non, et on y décèle, aussi facilement, le manganèse introduit.

Le liquide clair, décanté ou centrifugé, présente une coloration rosée encore nettement perceptible avec 1-2 mg. par litre du liquide essayé, et montre le spectre cannelé spécial quand on l'examine sous une épaisseur convenable qui doit atteindre 7 à 8 centimètres dans ces cas limites.

Les mêmes résultats s'observent en présence de quantités de chlorure de sodium pouvant atteindre 100 grammes par litre, c'est-à-dire, lorsque la dose du manganèse dans le même volume s'abaisse à 1-2 milligrammes, que ces quantités sont de 50 à 100.000 fois celle du Mn, ce qui, jusqu'à présent, n'avait pu être obtenu.

N° 29. — Sur quelques carbures cyclopropaniques, et les modes généraux de préparation de ces carbures; par R. LESPIEAU et Reginald L. WAKEMAN.

(31.12.1931.)

Pour obtenir de tels carbures on a recours à l'action de la poudre de zinc sur les dibromures β dissous dans l'alcool. Les produits obtenus sont-ils purs?

Cela doit dépendre d'abord de la pureté du dibromure servant de point de départ; si celui-ci est mélangé à un isomère α dibromé, on obtiendra un carbure triméthylénique mélangé à une quantité plus ou moins grande de carbure éthylénique.

Le dibromure β étant supposé pur il faut se demander si l'action du zinc, ou celle du bromure de zinc qui se formera, ne peuvent pas provoquer une isomérisation. Ipatiew (1), en effet, ayant fixé deux molécules d'acide bromhydrique sur l'isoprène a obtenu un dibromure qui, semble-t-il, ne peut guère être $CH^3.CH.CHBr.CH^2Br$,



et que l'on croit être $CH^3.CBr.CH^2.CH^2Br$; or traité par la poudre



(1) IPATIEW, *J. rus. ph. ch.*, t. 33, p. 151.

de zinc et l'alcool cet halogénure a donné à Ipatiew l'isopropyléthylène $CH^3.CH.CH{=}CH^2$, corps éthylénique.



Remarquons que si la première molécule d'hydracide se fixait en 1,4 sur l'isoprène la production d'un corps $CH^3.C{=}CH.CH^2Br$



ne paraîtrait pas impossible encore que peu probable; or de ce corps on pourrait passer par une seconde fixation au dibromure d'isopropyléthylène. Mais y a-t-il fixation en 1,4 ?

Quoi qu'il en soit, on voit que la présence de carbures éthyléniques dans les carbures triméthyléniques est à craindre pour plusieurs raisons. Or cette présence, si elle n'existe pas en trop grande quantité, est peu accessible à l'investigation du chimiste : les points d'ébullition des deux isomères ne sont pas assez distants pour permettre une séparation par distillation sur les quantités dont on dispose habituellement, et si le permanganate dilué se montre capable de détruire aisément les carbures éthyléniques, il est signalé comme attaquant facilement divers carbures cyclopropaniques ; il est donc incapable dans le cas général non seulement de produire une bonne purification, mais même de nous bien renseigner; le brome, l'acide bromhydrique sont également suspects à cet égard.

Or il existe un moyen d'ordre physique d'une assez grande sensibilité, qui permet d'étudier de tels mélanges : dans le spectre Raman d'un carbure possédant une formule comportant une double liaison éthylénique en chaîne ouverte on trouve toujours, isolée et très marquée, plus marquée que les autres, une raie de fréquence 1620 environ (nombre d'ondes par cm.) (2). Il suffit donc d'étudier le spectre Raman du carbure triméthylénique en question pour voir s'il contient ou non un carbure éthylénique.

A quel degré ce procédé est-il sensible? Nous examinerons cette question plus à fond dans le mémoire suivant, pour l'instant nous pouvons dire qu'à 2,4 0/0 de carbure éthylénique la raie dénonciatrice est visible.

Si en outre on fait appel à la microphotométrie on peut augmenter encore la sensibilité de la méthode (v. pl. 1.) mais on finit par se trouver arrêté par l'insuffisance de finesse du grain des plaques utilisées pour photographier le spectre.

Nous avons donc entrepris la préparation de quelques carbures cyclopropaniques en vue de voir si certains modes de préparations ne pourraient pas les donner exempts de carbures éthyléniques, et dans le cas contraire quelle serait la proportion de cette impureté. Une fois fixés sur ce point nous nous sommes proposés de voir ce que pourraient fournir les nombres d'Eisenlohr en ce qui concerne la réfraction moléculaire de ces carbures cycliques puis d'étudier la susceptibilité de nos carbures vis-à-vis de divers oxydants. Voici les résultats auxquels nous sommes arrivés :

1° *Préparation à partir d'un aldol* :

(2) Lespieau et Bourguel, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 47, p. 1365.

On fait réagir l'aldol sur un dérivé magnésien mixte, on obtient un glycol β, dont on fait la dibromhydrine, on attaque ensuite celle-ci par le zinc.

Nous avons préparé ainsi le méthyl-1-éthyl-2-cyclopropane, corps nouveau. Son spectre Raman n'a pas fourni de raie éthylénique visible à la loupe, mais par microphotométrie on a pu constater qu'il y en avait une indiquant la présence d'environ 1,3 0/0 de carbure ayant une double liaison non en bout de chaîne. La présence de cette raie paraîtrait douteuse si l'on n'avait qu'un seul cliché, car on est à la limite de ce qu'il est possible de constater vu le grain de la plaque, mais on la retrouve à la même place sur les divers clichés faits avec un même échantillon.

Notre travail était presque terminé lorsque nous avons eu connaissance des importantes recherches de M. Baudrenghien sur les diméthyl-1.2-triméthylènes. D'après cet auteur les carbures les plus purs, qu'il a eus de premier jet, avaient pour point de départ le glycol que donne l'hydrogénation de l'acétylacétone. Ils renfermaient de 1 à 1,8 0/0 d'éthylénique, résultat tout à fait du même ordre que celui auquel nous sommes arrivés (3).

Il nous a paru intéressant de recommencer ce genre de préparation en substituant à l'aldol le produit de condensation de l'acétone avec elle-même. Arriverions-nous au triméthyl-1.1.2-éthyl-2-cyclopropane? Nous aurions à passer par le dibromure $CH^3.CBr.CH^2.CBr.CH^2.CH^3$ lequel a une formule assez semblable



à celle du dibromure d'Ipatiew que nous signalions plus haut, comme ne donnant (d'après celui-ci) qu'un carbure éthylénique par débromuration. Si nous arrivions soit à un éthylénique, soit à un mélange renfermant plus de 2 0/0 d'éthylénique, le spectre Raman nous le dirait à coup sûr.

En fait, la difficulté d'arriver au dibromure nous a obligés à utiliser un produit fort médiocre; l'attaque de celui-ci par le zinc a donné un mélange de carbures C^8H^{16} dont le spectre Ramau indique un pourcentage considérable d'oléfines, inférieur cependant à 40 0/0 croyons-nous. Pour arriver à une coloration persistant à l'obscurité pendant quelque temps il nous a fallu ajouter à ce liquide une quantité du mélange bromure-bromate de potassium et acide sulfurique capable d'en détruire plus de 60 0/0. Mais nous ne croyons pas que l'action du brome ainsi produit reste absolument sélective, au moins dans le cas qui nous occupe.

Si l'on détruit ainsi 60 0/0 du mélange de carbures, ce qui reste donne un spectre Raman où la raie éthylénique est beaucoup moins forte qu'avant, ne correspondant pas à 8 0/0 d'éthylénique. Enfin, après nouveau traitement par le bromure-bromate suivi d'un entraînement à la vapeur d'eau, et une rectification, nous avons isolé le triméthyl-1.1.2-éthyl-2-cyclopropane. Il s'en était donc fait une certaine quantité.

Disons à ce propos que des faits observés par Ipatiew et par nous, il semble résulter que les β-dibromures, quand les deux

(3) M. Baudrenghien, *Bull. Ac. Roy. Belg. Sciences* (5), t. 15, p. 74.

atomes d'halogène sont sur des C primaires on secondaires, donnent par action de la poudre de zinc des carbures cyclopropaniques peu souillés d'oléfines, mais que si l'un des C porteurs d'halogène est tertiaire on obtient ainsi au contraire beaucoup d'oléfines et peu de carbures triméthyléniques.

2° Préparation à partir des bromures d'allyle auxquels on fait fixer une molécule d'acide bromhydrique :

Une étude de ce procédé a été publiée par l'un de nous (4). On a ainsi, en série grasse, un mélange de dibromures presque impossibles à séparer complètement, et les carbures obtenus sont des mélanges de cyclopropaniques et d'éthyléniques. Toutefois la quantité de carbure éthylénique n'est pas aussi grande qu'on l'a dit à cet endroit, ainsi que l'ont montré des recherches ultérieures sur le spectre Raman. Par contre en série aromatique, quand la double liaison du bromure allylique est voisine du groupe C^6H^6, on arrive à un triméthylénique pur. On l'a vu (*loc. cit.*) avec le phényltriméthylène, nous l'avons constaté ici sur le diphényl-1.2-triméthylène. Rappelons toutefois que dans les deux cas le produit brut a été agité avec une solution diluée de permanganate, mais celle-ci a peu agi.

3° Fixation d'une molécule d'hydracide sur un aldéhyde α-éthylénique, action de l'aldéhyde β-bromé obtenu sur un magnésien mixte, attaque de l'alcool bromé obtenu par Br^3P, puis action du zinc :

Nous avons opéré en partant de l'aldéhyde crotonique et du bromure de propylmagnésium. Cela nous a conduits au méthyl-1-propyl-2-cyclopropane n'ayant pas plus de 1,3 0/0 d'éthylénique à l'effet Raman.

Il résulte de nos essais que la première et la troisième des méthodes étudiées par nous donnent de bons résultats. Elles sont évidemment fécondes puisqu'on peut varier les dérivés magnésiens, et les aldéhydes (*).

Les carbures que nous avons préparés ici sont susceptibles d'exister sous une forme *cis* et sous une forme *trans*, toutes deux racémiques, à l'exception du diphényltriméthylène; les points d'ébullition que nous avons observés ne nous ont point indiqué la présence de mélanges, cependant la possibilité d'une telle présence ne doit pas être rigoureusement exclue. On peut se demander également si l'action du zinc et de l'alcool ne produit jamais une hydrogénation, conduisant à un carbure C^nH^{2n+2} ; celle-ci en tout cas ne saurait être importante vu les résultats des analyses.

En ce qui concerne la réfraction moléculaire tout dépend des incréments dont on se sert. Si l'on emploie les nombres d'Eisenlohr dont l'usage est courant C 2,418 et H 1,1 on trouve toujours une valeur sensiblement inférieure à celle que l'on déduit des mesures, c.-à-d. qu'il y a toujours une exaltation, mais celle-ci se réduit à peu de chose, quoique toujours positive, si on adopte

(4) Lespieau, *Bull. Soc. chim* (4), 1930, t. 7, p. 840.

(*) M. Delaby vient de donner le moyen de faire un grand nombre de ces dernières.

pour H^3 2,27, le nombre qu'a indiqué Eisenlohr pour les carbures saturés.

Nous n'avons pas entrepris la comparaison des réfractions moléculaires de nos carbures C^nH^{2n} avec celles des carbures éthyléniques et des carbures C^nH^{2n+2} correspondants. C'est là ce qu'il conviendrait de faire si l'on voulait creuser plus profondément le sujet. Nous nous sommes arrêtés à une première approximation, suffisante d'ailleurs pour établir qu'il ne saurait être question d'une exaltation déterminée correspondant à la chaîne cyclopropanique; toutes les particularités d'une molécule ont leur influence sur sa R. M., on ne peut donc calculer celle-ci en utilisant des incréments constants que si l'on se contente d'un à peu près.

Nous avons essayé aussi de voir ce que donnerait le calcul de la constante de Nekrasov en utilisant nos données et celles rencontrées dans la littérature. Les valeurs trouvées sont comprises entre 30,94 et 32,85.

Parmi les essais de purification des carbures triméthyléniques souillés d'oléfines, il y a lieu de citer l'emploi ménagé du brome, utilisé depuis longtemps dans le cas du triméthylène renfermant du propylène. Nous l'avons appliqué soit à nos carbures bruts, soit à des mélanges faits par nous en utilisant des corps assez purs (le bromure étant produit par l'action de l'acide sulfurique sur le mélange bromure-bromate de potassium ; on s'arrête quand la couleur du brome persiste quelque temps à l'obscurité). La méthode donne de bons résultats, car la proportion d'oléfine ainsi mesurée est en accord suffisant avec celle qu'indique l'effet Raman, ou celle que l'on a réalisée quand on a fait les mélanges. Cependant le carbure cyclique s'attaque aussi.

Une étude de l'action d'une solution diluée de permanganate sur de tels mélanges indique que certains carbures cyclopropaniques ne sont point attaqués. D'autres le sont, mais souvent avec une vitesse qui décroît très rapidement, fait qui semble pouvoir être attribué à la présence d'une petite quantité d'oléfine.

D'essais pas très poussés il semble résulter que l'acide perbenzoïque n'agit pas sur les carbures cyclopropaniques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthyl-1-éthyl-2-cyclopropane C^6H^{12}.

On a commencé par préparer l'aldol ordinaire par le procédé de Kyriakidès (5), c.-à-dire en provoquant la condensation de l'aldéhyde par addition à celle-ci d'une lessive de soude à 10 0/0. Mais d'une part nous avons commencé par neutraliser à la soude en présence de phtaléine l'aldéhyde, parce que celui-ci, bien que fraîchement préparé, se montrait légèrement acide. D'autre part, si nous avons privé l'aldol des produits bouillant avant 37° dans le vide de la trompe à eau, nous ne l'avons pas distillé, pour éviter la production d'aldéhyde crotonique.

(5) Kyriakidès, *Am. chem. Soc.*, t. 36, p. 352.

Il est vrai qu'en opérant ainsi on a pas mal de paraldol dans l'aldol, mais les essais ont montré qu'il ne fallait pas s'en trop préoccuper.

Hexanediol-2.4. — La réaction de l'aldol sur C^2H^5MgBr avait déjà été mise en œuvre par Franke et Kohn (6) qui étaient ainsi arrivés au 2.4-hexanediol. Sur ce corps ils se sont bornés à donner des points d'ébullition : 103-107° sous 15 mm., probablement 103° sous 11 mm. et 210-211° sous 750 mm.

Le produit brut que nous avons obtenu passait de 96 à 115° sous 10 mm. On l'a fractionné en :

(I)	Eb.	< 103°	sous 10,5 mm.......	55 g
(II)	—	103-105°	—	25
(III)	—	105-106°	—	90
(IV)	—	104,5-105°,5	sous 9 mm	56
(V)	—	105,5-113°	—	23

Par redistillation de (I), (II) et (V), on a eu (VI).

(VI)	Eb.	102-104°	sous 8 mm.

Les constantes correspondant à ces diverses fractions sont très voisines :

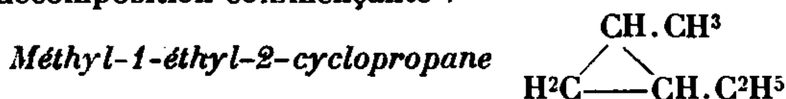
(III)	d_4^{21} 0,9510	n_D^{21} 1,4418	R.M. 32,85
(IV)	0,9516	1,4418	32,83
(VI)	0,9517	1,4418	32,83

La portion IV nous ayant paru la plus pure nous l'avons analysée ; elle renfermait 0/0 C 60,71 ; H 12,22. Une cryoscopie acétique pour un abaissement de 0°,59 a indiqué un poids moléculaire 120, théorie 118. C'est un liquide incolore; son point d'ébullition sous la pression atmosphérique, déterminé par la méthode de Siwoboloff, serait 206° avec légère décomposition.

Le 2.4-dibromohexane a été dérivé du glycol précédent. A 95 g. de ce dernier on a ajouté progressivement 225 g. de Br^3P et 40 cm³ de pyridine commerciale, en refroidissant bien. On a porté ensuite le mélange à 100° pendant 4 heures, puis à 140° pendant 5 heures (après 2 heures à 140° on avait ajouté encore 50 g. de Br^3P). Le mélange refroidi a été additionné d'éther, puis de glace, et enfin de soude, en évitant toute élévation de température. Puis on a chassé l'éther au bain-marie sous la pression ordinaire, après quoi on a fait un vide modéré. Quand le thermomètre a atteint 57° sous 34 mm. on a repris le dibromure et on l'a lavé à trois reprises à l'acide sulfurique dilué ; on l'a séché ensuite au chlorure de calcium, lavé à l'acide sulfurique concentré, puis à l'eau contenant du bicarbonate de sodium. Enfin on l'a repris à l'éther, séché et distillé. Le résultat final des distillations a été un liquide $CH^3.CHBr.CH^2.CHBr.CH^2.CH^3$ incolore, non piquant. Eb. : 81°,5-83° sous 10 mm. On y a trouvé 0/0 Br, 65,89. Cryoscopie acétique : 238. On a déterminé sur deux échantillons les constantes suivantes : $d_4^{22} = 1,5756$ et 1,5755 $n_D^{22} = 1,4985$ et 1,4987, d'où R. M. 45,44 et 45,47. Le point

(6) FRANKE et KOHN, *Monatsh.*, t. 27, p. 1108.

d'ébullition normal serait, d'après la méthode de Siwoboloff, 201° avec décomposition commençante :



On chauffe au bain-marie 50 g. du dibromure précédent avec 50 g. de poudre de zinc et 150 g. d'alcool, à 95° GL, en utilisant un réfrigérant ascendant. Quand le bain-marin est à 67° la réaction devient visible, on monte peu à peu à 80° et on y reste 3 h. 1/2. Ceci fait on distille tant que le distillat renferme du carbure. Le résidu additionné de 20 cm³ d'eau est encore maintenu à 80° pendant 3 h. et distillé ensuite. On récupère ainsi un peu de carbure. On lave le carbure à trois reprises avec de l'eau, puis on le sèche au chlorure de calcium. On le distille ensuite en utilisant une bonne colonne Crismer. La première goutte passe à 62° mais très rapidement le thermomètre monte à 63°,9. De 63°,9 à 64°,9 il passe 14 g., de 64°,9 à 66° 8 g.; la somme de ce qui a passé au-dessous et au-dessus égale 12 g. mais par rectification de ces 12 g. on a eu 1 cm³ passant avant 63°,9, 5 g. passant à 63°,9-64°,9 et plus de 2 g. du dibromure primitif. (Ces nombres correspondent à deux opérations.) Après rectifications nouvelles on a eu le carbure avec un rendement de 68 0/0 du rendement théorique. C'est un liquide incolore, Eb. : 63°,9-64°,9; on y a trouvé 0/0 C 84,77; H 14,88 ; poids moléculaire par cryoscopie acétique, pour 0°,50 d'abaissement, 86,3. Voici les constantes de trois échantillons :

Eb. 63,9-64°,9	$d_4^{21} = 0,6961$	$n_D^{21} = 1,3874$	R.M. 28,47
—	0,6959	1,3876	28,49
64,9-65°,9	0,6960	1,3880	28,51

D'après son spectre Raman le corps ne renferme pas plus de 1,3 0/0 environ de carbure éthylénique.

ESSAIS D'OBTENTION DU TRIMÉTHYL-1.1.2-ÉTHYL-2-CYCLOPROPANE C^8H^{16}.

Le chemin projeté était le suivant : préparation de la cétone-alcool $CH^3COH-CH^2-CO-CH^3$, action de ce corps sur le bromure



d'éthylmagnésium, passage à la dibromhydrine du glycol obtenu, et débromuration de ce dernier par le zinc ; les deux premières opérations avaient déjà été faites par d'autres, elles nous ont donné de bons résultats, mais en ce qui concerne la troisième il ne nous a pas été possible d'isoler une dibromhydrine bien définie. La débromuration du produit brut qui la renfermait a fourni un liquide constitué presque uniquement par des oléfines contenant cependant une faible quantité du carbure cyclopropanique désiré.

L'alcool cétone, 800 g., a été obtenu à partir de 1500 g. d'acétone en suivant le mode opératoire décrit dans *Organic Syntheses*, t. **1**, p. 45. On trouve dans le Beilstein que ce corps bout à 163°,5-164°,5 et a pour densité à 25° 0,9306, à moins qu'il ne bouille à 164-166° et ait pour densité à 0° 0,955.

Voici les constantes que nous avons observées (R. M. théorique 31,44) :

Eb. sous 16 mm.	65-68°	$d_4^{21,7}$ = 0,9370	$n_D^{21,7}$ = 1,4230	R.M. 31,55
—	66-68°	0,9369	1,4229	31,35
	67°	0,9376	1,4229	31,52

La réaction de cet alcool cétone sur le bromure d'éthylmagnésium a été conduite comme d'usage, mais en utilisant deux molécules un quart de bromure là où la théorie n'en exigerait que deux. 350 g. de cétone alcool ont donné 160 g. de glycol CH^3-COH-CH^2-COH-CH^2CH^3. Voici les constantes de ce corps



d'après divers expérimentateurs :

Eb.		Densité	Indice D	R.M.	
5 mm.	94-95°	d_4^{15} = 0,9212	n_D^{15} = 1,4437	42,08	(I)
5 mm.	99-100°	d_4^{20} = 0,9215	n_D^{20} = 1,4417	41,89	(II)
13 mm.	108-109°	$d_4^{21,4}$ = 0,9211	$n_D^{21,4}$ = 1,4409	41,89	(III)
14 mm.	107.118°	$d_4^{21,4}$ = 0,9214	$n_D^{21,4}$ = 1,4420	41,97	(IV)

(I) Grignard et Fluchaire, *Ann. de Ch.* [10], 1928, t. 9, p. 46.
(II) Hermann, *Zeit. f. allg., Ch.*, 1925, t. **142**, p. 109.
(III et IV) Nous-mêmes.

Nous avons fait de nombreux essais pour transformer ce glycol en sa dibrombydrine, mais ils ne nous ont conduits la plupart du temps qu'à des mélanges de monobromhydrines, de glycol, de bromures non saturés, et de peu de dibromures. Les résultats les moins défavorables en ce qui concerne ce dernier ont été obtenus comme il suit :

Le glycol par portions de 20 à 25 g. est dissous dans son volume d'acide acétique, on refroidit à — 10° et on ajoute, en y mettant trois quarts d'heure, près de deux fois et demie la quantité voulue d'acide bromhydrique dissoute dans de l'éther (1 g. pour 4 cm^3) le tout restant maintenu à — 10°. On abandonne le mélange pendant 1 heure 1/2 entouré de glace et de sel, puis, on chasse l'éther et l'excès d'acide à 30°. Il apparaît alors deux couches, la supérieure, assez soluble dans l'eau renferme beaucoup de glycol inaltéré, mêlé à ses bromhydrines. La couche inférieure agitée avec une solution de bicarbonate de sodium ne paraît pas attaquer celle-ci et renferme surtout la dibromhydrine désirée, mais on ne peut la distiller sans décomposition. Il y a lieu de remarquer ici que Francke (7) n'a pas pu non plus distiller le dibromure un peu plus simple CH^3.CBr-CH^2-CBr-CH^3.



Aussi avons-nous essayé l'action de la poudre de zinc en présence d'alcool sur la dibromhydrine impure que nous avions. L'action est violente dès la température ordinaire. On rassemble les produits de plusieurs opérations, filtre, ajoute de l'eau acidulée,

(7) Francke, *Monatsh*, 1913, t. **34**, p. 1909.

décante la couche de carbures qui surnage et fractionne celle-ci avec un tube Crismer après dessiccation au chlorure de calcium. On recueille des volumes à peu près égaux de liquide ayant passé avant et après 130°. La rectification de la partie passant avant 130° fournit un produit bouillant à 106-110°. On l'a fractionné de degré en degré, toutes les portions ont montré des R. M. de l'ordre de 8,1-38,2, en admettant la présence d'un carbure C^8H^{16}, bien plus voisines de 38,68 que veut une oléfine de cette formule que de 36,94 nombre correspondant à un carbure triméthylénique (sans exaltation). Le spectre Raman de l'un des fractionnements (106-107°) est celui d'un corps renfermant une grande quantité d'oléfines, inférieure pensons-nous cependant à 40 0/0.

Mais n'y avait-il pas de cyclopropane? Pour le savoir on a traité le liquide par le mélange bromure-bromate de potassium additionné d'acide sulfurique dilué. On a ainsi à l'obscurité enlevé 60 0/0 de carbure sans arriver à la coloration persistante du brome. On a pu récupérer de là 5 cm³ de carbure de poids moléculaire (par cryoscopie acétique) 113, C^8H^{16} voulant 112. On a refait le spectre Raman de cet échantillon; les raies éthyléniques, si fortes précédemment, s'y trouvaient très affaiblies, en sorte qu'on pouvait estimer qu'il ne restait pas 8 0/0 d'oléfines. A $2^{gr},3$ de ce liquide on a ajouté $25^{cm^3},71$ de mélange bromure-bromate de titre $0^{\circ},509\ n$, puis 15 cm³ de SO^4H^2 à 15 0/0, et on a agité 15 min. à l'obscurité. Il restait alors une légère coloration jaune, on a décoloré par le bisulfite et entraîné le carbure restant à la vapeur d'eau. On a pu ainsi, après dessiccation et rectification, obtenir un peu plus de 1 cm³ de liquide Eb. : 103°,5-104°,5, $d_4^{20,4} = 0,7418$, $n_D^{20,4} = 1,4129$, R. M. 37,69, la théorie pour C^8H^{16} cyclopropanique voulant 36,94. Cette fois l'exaltation 0,75 avoisine celle que l'on peut attendre. L'analyse est d'accord avec la formule C^8H^{16} : C 85,07; H 14,59. De plus ce carbure possède une odeur camphrée très nette or les 1.1.2 et 1.2.3-triméthyltriméthylènes ont aussi cette odeur, d'après Crosley et Renouf (8).

Toutefois ce carbure décolore encore assez facilement à l'obscurité le mélange bromure-bromate additionné d'acide sulfurique; cela ne permet cependant pas d'affirmer qu'il s'y trouvait encore beaucoup d'oléfines car si celles-ci agissent plus aisément sur le brome que les carbures triméthyléniques ces derniers ont cependant une action nette sur cet halogène.

Diphényl-1.2-cyclopropane $C^{15}H^{14}$.

Un carbure de cette formule a été préparé par Kishner (9), par décomposition d'une diphénylpyrazoline. Nous nous sommes proposés de l'obtenir d'une façon analogue à celle qui a permis à l'un de nous d'arriver au phényltriméthylène en partant de l'alcool cinnamique (10).

(8) Crosley et Renouf, *J. ch. Soc.*, 1906, t. 89, p. 27.
(9) Kishner, *J. russ. ph. ch. Soc.*, t. 47, p. 1104.
(10) Lespieau, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 47, p. 853.

Nous avons donc commencé par préparer l'alcool $C^6H^5.CH=CH.CHOH.C^6H^5$ en utilisant la méthode de Nomura (*Bull. Soc. Ch.* [4], t. **37**, p. 1245). Nous avons obtenu un alcool fondant à 56°-57. Nomura indique 56°,5-57, Burton et Ingold (11) donnent 58-59°.

L'éther bromhydrique de cet alcool, $C^6H^5.CH=CH.CHBr.C^6H^5$, n'a pu être obtenu propre par action de Br^3P, mais on l'a eu en ajoutant l'alcool à une solution acétique d'acide bromhydrique. Dès l'addition de l'alcool il se précipite de la bromhydrine (celle-ci est presque insoluble dans l'acide acétique saturé d'acide bromhydrique). Néanmoins pour plus de sûreté on a fait tiédir le mélange pour assurer la dissolution de l'alcool, et ensuite on a agité le tout pendant une demi-heure. Poids d'alcool 120 g., d'acide bromhydrique 80 g., volume de l'acide acétique 300 cm³. Le bromure précipité est alors séparé par filtration et abandonné une nuit sur une assiette poreuse. On le fait ensuite cristalliser 2 fois dans l'éther de pétrole. Il fond alors à 54°-54°,5 température que ne modifient pas de nouvelles cristallisations. Les cristaux ont une légère coloration jaune brun ; abandonnés à l'air ils deviennent pâteux à la longue. On y a trouvé 0/0 Br 29,15, théorie 29,28. Poids moléculaire cryoscopique dans l'acide acétique 280, théorie 273.

Tribromure $C^6H^5.CHBr.CHBr.CHBr.C^6H^5$. — On dissout le bromure précédent dans l'éther de pétrole et on ajoute du brome. Il se précipite un solide fondant mal vers 131°, en un liquide qui n'est réellement clair qu'à 170°. On l'a fait cristalliser d'abord dans un mélange d'alcool et de chloroforme, puis par dissolution dans l'alcool bouillant, qui par refroidissement donne des cristaux fondant à 130°,5-131°.5. Une portion très faible, bien moins soluble dans l'alcool chaud et séparée grâce à cela fondait à 172-173°.

Le premier corps est bien un tribromure. On y a trouvé Br 0/0 55,56, théorie 55,40. C'est un solide insoluble dans l'éther de pétrole, soluble à chaud dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène et le chloroforme.

Quant au deuxième corps il était en quantité trop faible pour être étudié, mais il est probable que c'est aussi un tribromure, des isomères stériques étant à prévoir ici. On peut à ce propos rappeler que Burton et Ingold (*loc. cit.*) ayant fixé deux atomes de brome sur l'acétine de l'alcool $C^6H^6.CH=CH.CHOH.C^6H^5$ ont obtenu deux dibromures de même formule plane, fondant respectivement à 122-123° et 176-177°.

Diphényl-1.3-dibromo-1.3-propane. — Nous n'avons pas réussi à isoler un corps de cette formule sous une forme bien définie. Pour l'avoir nous avons envoyé un courant lent de BrH sec dans 82 g. du bromure $C^6H^5.CH=CH.CHBr.C^6H^5$ maintenu à environ 62°, tant qu'il y a eu augmentation de poids, c.-à-d. pendant 60 heures. A ce moment le liquide pesait 109 g., 2,7 de plus que ne veut la théorie. Mais on n'a ainsi qu'un liquide noir, visqueux, qui n'a pas cristallisé avec le temps, et qui se décompose quand on veut le distiller, même sous 2mm,5. Nous nous sommes bornés à

(11) Burton et Ingold, *Chem. Soc.*, 1928, p. 916

une purification sommaire : dissolution dans l'éther de pétrole, lavage avec une solution faible de carbonate de sodium, séchage au chlorure de calcium, et enlèvement de l'éther de pétrole par le vide; on l'a ensuite traité par le zinc.

Diphényl-1.2-cyclopropane. — Pour 109 g. de dibromure on a utilisé 600 g. d'alcool et 78 g. de poudre de zinc. Température du bain-marie 80°, durée 5 heures. On a ensuite filtré à chaud, jeté dans l'eau acidulée par ClH, extrait à l'éther, séché au chlorure de calcium et distillé. On a recueilli alors ce qui a distillé avant 94° sous 14 mm.

La portion principale a passé à 64-66° sous 12mm,5, constituée par le carbure mêlé à un peu d'éther ; elle pesait 43 g. En vue de la débarrasser de l'isomère éthylénique, s'il s'en trouvait, on lui a ajouté (par portions de 4 g.) 26 g. de permanganate de potassium dissous dans 400 cm³ d'eau. Il a fallu quatre jours, un tiers environ de ce temps ayant été passé sur la machine à secouer; le bioxyde de manganèse formé a été éliminé par le bisulfite et le composé organique entraîné à la vapeur d'eau.

On l'a distillé alors sous 3 mm., mais comme le vide ne se maintenait pas très fixe, la température d'ébullition a varié entre 131 et 140°. On a toutefois ainsi éliminé une résine ce qui a permis de distiller ensuite dans le vide de la trompe à eau et de recueillir alors 13 g. de carbure passant à 164-166° sous 13 mm. Ce carbure répond bien à la formule $(C^6H^5)^2C^3H^4$, car on y a trouvé 0/0 : C 91,92 et H 7,61.

Ce carbure est-il celui de Kishner ou son isomère stérique ? Les points d'ébullition ne sont pas les mêmes, puisque Kishner indique 149° sous 9mm,5. Mais les densités et indices sont assez voisins : pour nous, $d_4^{21} = 1{,}0316$, $n_D^{21} = 1{,}5897$. Pour Kishner $d_4^{20} = 1{,}0317$-$1{,}0319$, $n_D^{20} = 1{,}5960$-$1{,}5967$.

Dans les deux cas on trouve une exaltation notable de la R. M. 1,47 pour nous, 1,6 pour Kishner (en prenant H² 2,27).

L'examen de notre carbure au point de vue effet Raman offre une difficulté du fait qu'il prend une fluorescente gênante pendant la pose sous l'influence de l'éclairage. En intercalant une solution de quinine on améliore le spectre obtenu, sans que ce moyen donne des résultats parfaits. Néanmoins le spectre n'offrait pas de raie éthylénique visible du genre de celles qui décèlent la présence d'une double liaison en chaîne ouverte.

Méthyl-1-propyl-2-cyclopropane C^7H^{14}.

On a d'abord cherché à isoler l'aldéhyde $CH^3.CHBr.CH^2.CHO$ que donne l'action de BrH sur l'aldéhyde crotonique : 20 g. de ce dernier ont été dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre; d'autre part on avait dissous 44 g. d'acide dans 100 cm³ d'éther. On a alors ajouté à la première solution maintenue à — 5° la quantité voulue de la seconde, diminuée de un vingtième. Un quart d'heure après la fin de l'addition, on a chassé l'éther et distillé le résidu dans un vide de 12 mm. Il est passé un liquide ayant le poids théorique, dont un tiers distillait un peu avant 42° sous 12 mm., et

deux tiers de 42 à 44° sons cette pression. Le dosage de brome indiquait 52,74 0/0 de cet halogène, la théorie voulant 52,95; mais la cryoscopie acétique montrait que le corps était fortement polymérisé, puisque faite aussitôt après la distillation elle indiquait un poids moléculaire plus que double de celui attendu, 322 au lieu de 151. Au reste dans un pycnomètre le volume du iiquide diminuait assez rapidement pour que cela fût facilement visible en une demi-heure. Au bout d'une quinzaine d'heures le poids moléculaire du corps gardé en solution acétique était devenu 453, celui de l'aldéhyde laissé dans son flacon 365.

Aussi par la suite avons-nous employé le mélange des deux solutions éthérées, c.-à-d. contenant l'aldéhyde bromé, sans essayer de séparer celui-ci, pour l'introduire dans la solution magnésienne du bromure de propyle. Cette dernière avait été séparée par filtration des parcelles de métal non dissoutes. Pour 37g,5 de magnésium dissous on avait 900 cm^3 d'éther, et l'aldéhyde bromé nécessaire se trouvait dissous dans environ 460 cm^3 d'éther. L'addition a duré une heure trois quarts ; on refroidissait par un bain d'eau glacée. On a abandonné le tout pendant la nuit et le lendemain ; pour terminer la réaction, on a ensuite fait bouillir une heure au réfrigérant ascendant. Après quoi on a extrait le produit de la réaction avec les précautions usuelles.

La solution éthérée de celui-ci ayant séjourné sur du sulfate de sodium on a distillé. Après plusieurs tours on a, provenant de diverses opérations, plusieurs fractions très peu différentes et conduisant au résultat moyen suivant :

Bromo-2-heptanol-4. — Liquide bouillant à 99-101° sous 10 mm. et à 135-138° sous 61 mm. ; $d_4^{23,5} = 1,2373$; $n_D^{23,5} = 1,4696$; d'où R. M. 43,95. Ces nombres, avons-nous dit, sont des moyennes, on a eu des portions 100°,5-101° ; 99–100° ; 100-101° ; 99°,5-100°,5. sous 10 mm. L'écart maximum des constantes de ces fractions avec la moyenne a été de 8 dix millièmes pour la densité ; de 4 dix millièmes pour l'indice ; 0/0 de Br trouvé 41,14, théorie 40,99. Poids moléculaire cryoscopique 195,6, théorie 195.

Dibromoheptane-2.4. — 83 g. de la dibromhydrine précédente ont été additionnés de 20 g. de pyridine ; on leur a ajouté ensuite lentement 53 g. de Br^3P en refroidissant par de l'eau glacée. Après quoi on a porté peu à peu la température à 150° où on l'a maintenue 5 heures (au bain d'huile). On a ensuite à froid ajouté successivement de la glace, de l'éther, et de la soude. L'éther surnageant a été décanté, le liquide aqueux extrait à l'éther, et ces éthers réunis ont été lavés à l'acide chlorhydrique faible, séchés au chlorure de calcium et distillés. On a eu ainsi le dibromure Eb. : 99-100° sous 12mm,5 ; $d_4^{24} = 1,4959$; $n_D^{24} = 1,4941$. R. M. 50,22. Br 0/0 62,17, théorie 61,98. Poids moléculaire cryoscopique 259, théorie 258 :

Méthyl-1-propyl-2-cyclopropane.



La dibromhydrine précédente a été dissoute dans l'alcool et traitée par la poudre de zinc au bain-marie (4 heures) dont on a

élevé peu à peu la température à 80°. Après quoi on a distillé, ajouté de l'eau au distillat, et décanté la couche surnageante. On l'a lavée à l'eau, séchée au chlorure de calcium et distillée sous 747 mm.

Nous avons eu ainsi le carbure triméthylénique Eb : 92-93° ; $d_4^{18} = 0,7206$; $n_D^{18} = 1,4003$. R. M. 33,03. Cryoscopie acétique 100,3, théorie 98,1 ; 0/0 C 85,09 et 85,01 ; H 14,71 et 14,68. Le chiffre d'hydrogène est légèrement fort (théorie C 85,62 ; H 14,30) peut-être aurait-il fallu dessécher au sodium. Néanmoins le carbure ne pouvait contenir qu'une quantité d'eau insignifiante, s'il en contenait.

Le spectre Raman de ce carbure indique qu'il ne renferme pas plus de 1,3 0/0 environ de carbure éthylénique.

On a déterminé les températures critiques de dissolution de ce méthyl-propyl-cyclopropane dans divers solvants, on a trouvé : dans l'aniline 48°,5 ; dans le nitrobenzène environ — 10° ; dans le phénol 13°.

Action du réactif bromuré-bromate de potassium en présence d'acide sulfurique sur les carbures cyclopropaniques mêlés d'oléfines.

0$^{cm^3}$,5 du carbure sont introduits dans une fiole de 250 cm³ déjà remplie au quart par des morceaux de glace et par 1 cm³ du réactif bromure-bromate (au titre 0,0509 *n*). On ajoute ensuite 5 cm³ d'acide sulfurique à 15 0/0, porte immédiatement à l'obscurité et agite 15 minutes durant. On introduit alors 5 cm³ de IK à 10 0/0 et dose l'iode libéré par l'hyposulfite (0,1305 *n*).

Quand on avait en vue non un dosage d'oléfine, mais une purification de carbure cyclopropanique, on opérait comme ci-dessus mais sur de plus grandes quantités (et en employant toujours un excès de brome). On séparait ensuite le carbure restant, le distillait, le lavait au bicarbonate de sodium, le séchait au chlorure de calcium et le fractionnait.

En admettant que le brome fixé l'a été uniquement par une oléfine, on a dosé ainsi le pourcentage suivant de carbure éthylénique et trouvé :

		Oléfine 0/0
Dans le méthyl-1-éthyl-2-cyclopropane ..	Eb. = 64-65°,2	1,6
— méthyl-1-propyl-2- — ..	Eb. = 92-93°	1,1
— Diphényl-1.2- — ..	Eb_{13} = 164-166°	0,3

On a aussi fait des mélanges de carbures cyclopropaniques avec des oléfines pures en proportion connue, et on les a soumis à l'action du réactif bromure-bromate. Voici les résultats :

	Oléfine dosée 0/0
Dans le méthyl-1-éthyl-2-cyclopropane additionné de 17,3 0/0 d'hexène-1	17,4
— méthyl-1-propyl-2-cyclopropane additionné de 5 0/0 d'heptène-1	5,5

Dans le premier cas on s'attendait à trouver environ 19 0/0 d'oléfines, parce que le spectre Raman avant l'addition d'hexène-1 indiquait la présence d'environ 1,3 d'hexène-2 dans le méthyl-éthyl-cyclopropane utilisé.

Les carbures supposés débarrassés ainsi d'oléfines par le bromure-bromate ont été recueillis ; leurs constantes n'avaient changé que d'une façon insignifiante :

Dans le méthyléthylcyclopropane :

Avant	Eb. $= 63,9\text{-}64°,9$	$d_4^{21} = 0,6961$	$n_D^{21} = 1,3874$
Après	Eb. $= 64\text{-}65°$	$d_4^{20,3} = 0,6959$	$n_D^{20,3} = 1,3874$

Dans le méthylpropylcyclopropane :

Avant	$Eb_{747} = 92\text{-}93°$	$d_4^{18} = 0,7206$	$n_D^{18} = 1,4003$
Après	$Eb_{757} = 92,5\text{-}93°,5$	$d_4^{20,5} = 0,7183$	$n = 1,3994$

On a soumis les carbures récupérés à l'action du réactif bromure-bromate et on y a trouvé 0/0 une quantité d'oléfines égale à 0,09 pour le premier et 0,2 pour le second; mais nous ne croyons pas la méthode précise à ce degré et ne donnons ces nombres qu'à titre de documents.

Action du permanganate de potassium en solution à la température ordinaire.

La solution de MnO^4K a été faite en agitant 3gr,5 de ce sel avec un litre d'eau distillée ; on a ensuite fait bouillir le tout 3 heures durant. Le liquide a été ensuite abandonné pendant une nuit puis filtré à travers de l'amiante, laissé encore 24 heures puis filtré à nouveau. On a alors déterminé son titre et par l'acide oxalique, et par l'hyposulfite (après addition de IK et ClH) ; il s'y trouvait 3gr,277 de MnO^4K par litre.

1er *essai*. — On a d'abord traité par ce réactif 5 cm³ de méthyl-1-éthyl-2-cyclopropane, non additionnés d'oléfines, mais pouvant en contenir un peu (moins de 2 0/0). On leur a ajouté progressivement de la solution permanganique d'abord par 0cm³,1, puis par 0,5, puis par 1 et enfin par 5 cm³. On attendait chaque fois, après que la décoloration paraissait complète, 20 ou 30 minutes avant de faire une nouvelle addition. Au début la décoloration des 0cm³,1 a été immédiate, pour les 0,5 suivants elle a demandé environ 7 minutes. Quand on a eu mis 7 cm³, les 5 suivants ont exigé plus d'un quart d'heure, et après 27cm³,1 les 5 suivants ont nécessité une demi-heure. Et encore la décoloration n'était-elle pas totale, car un titrage a montré que sur les 32cm³,1 ajoutés alors il n'y en avait eu que 21,3 d'utilisés. En supposant que 2 molécules de MnO^4K font disparaître 3 molécules de carbure, cela correspond à l'attaque de 1,6 0/0 du carbure mis en œuvre.

L'essai précédent pourrait laisser croire qu'ici le carbure cyclopropanique n'est pas attaquable par le permanganate, mais qu'il était souillé par 1,6 0/0 d'oléfine. Or il est attaquable ainsi que le montre l'expérience suivante :

2e *essai.* — Un cm^3 du même carbure est additionné de 150 cm^3 de la solution permanganique précédente. On laisse en contact les 2 liquides durant six jours, avec pendant cet intervalle 60 heures d'agitation. Quand on arrête l'essai la décoloration est faible, néanmoins un titrage apprend que la quantité de permanganate détruite correspond à 14,8 0/0 du carbure. Il faut donc conclure que le carbure triméthylénique est attaquable aussi, quoique assez lentement.

3e *essai.* — On a ensuite fait porter l'action du permanganate sur un mélange : à 5 cm^3 de méthyl-1-éthyl-2-cyclopropane on a ajouté assez d'hexène-1, pour avoir un liquide renfermant 9 0/0 de cette oléfine. A celui-ci on a ajouté 250 cm^3 de solution permanganique et on a attendu deux jours pendant lesquels il y a eu 18 heures d'agitation. La réduction a été sensible dès le début, et il s'est précipité beaucoup de MnO^2. Les deux jours écoulés on a ajouté encore 1 g. de permanganate, secoué quatorze heures, et abandonné deux jours. On a ensuite entraîné le carbure restant par la vapeur d'eau et trouvé dans le distillat, en dosant par le mélange bromure-bromate, 2,4 0/0 d'hexène. La purification a donc été incomplète malgré l'excès de permanganate.

4e *et* 5e *essais.* — Avec le méthyl-1-propyl-2-cyclopropane au bout de deux jours, dont 15 heures d'agitation, et utilisation d'un volume de solution permanganique égal à 100 fois celui du carbure, on a trouvé qu'il s'était détruit 5,3 0/0 du carbure. Au bout d'un jour, dont quatre heures d'agitation, le volume du permanganate étant 60 fois celui du carbure on avait attaqué 1,6 0/0 du carbure.

A la suite de ces essais nous pensons que les carbures cyclopropaniques sur lesquels nous avons opéré sont attaqués, mais beaucoup plus lentement que les éthyléniques ; la présence d'un peu de ceux-ci pourrait expliquer la rapidité initiale de la décoloration du permanganate.

6e *essai.* — Par contre avec le diphényl-1.2-cyclopropane, additionné de 50 volumes de solution permanganique, au bout de deux jours, dont 15 heures d'agitation, le titrage a montré qu'au degré de sensibilité de la méthode aucune attaque n'avait eu lieu.

Rappelons que le permanganate n'attaque pas non plus le phényltriméthylène.

Action de l'acide perbenzoïque.

On a préparé une solution de cet acide dans le chloroforme et on en a titré trois échantillons qui avaient été abandonnés pendant 21 heures dans une glacière en même temps que quatre échantillons identiques additionnés de $0^{cm^3},5$ d'un carbure cyclopropanique: Le titrage a été fait en ajoutant de l'iodure de potassium à 10 0/0 et un volume égal d'acide sulfurique à 15 0/0 ; on agite bien et dose l'iode libéré par l'hyposulfite. On utilisait toujours 25 cm^3 de solution perbenzoïque lesquels se sont trouvés ainsi correspondre aux volumes suivants de la solution d'hyposulfite : en l'absence de carbure 54,32 ; 56,06 ; 51,35 cm^3 ; en présence de $0^{cm^3},5$ de méthyl-1-

éthyl-2-cyclopropane 54,25, de méthyl-i-propyl-2-cyclopropane 52,54, et du même carbure purifié préalablement par le mélange bromure-bromate 54. Avec le diphénylcyclopropane on avait eu un résultat moins net car il avait fallu 49$^{cm^3}$,86. Aussi avons-nous recommencé l'essai et trouvé alors : sans carbure après 15 heures 9,99 et 9,96 d'hyposulfite, avec 0,5 de carbure 9,91.

Il semble donc qu'on puisse conclure de ces résultats que l'acide perbenzoïque est sans action sur les carbures cyclopropaniques car les différences observées sont inférieures au degré d'exactitude de la méthode, l'acide perbenzoïque s'altérant assez vite.

Constantes relatives aux carbures cyclopropaniques.

N°	Nature			Eb.	t	d^t	n_D^t	Exalt	K
	C^5H^{10}								
1	Ethyl		C.P.	37°	18°,3	0,6866	1,3797	0,19	32,44
2	—		—	36°,5	20°	0,6832	1,37914	0,27	32,50
3	—		—	36°	20°	0,6764	1,3789	0,50	32,77
4	Diméthyl-1.1		—	21°	20°	0,6604	1,3659	0,67	30,94
5	—	—	—	21°	20°	0,6619	1,36869	0,78	31,08
6	—	1.2	—	34°	20°	0,6683	1,378	0,71	32,85
7	—	—	—	32°,5	20°	0,6806	1,3763	0,20	31,99
8	—	—	—	33°	22°,2	0,6754	1,37665	0,41	32,33
9	—	—	— (*trans*?) .	29°	20°	0,6760	1,37129	0,05	31,42
10	—	—	— (*cis*?)....	37°	20°	0,6928	1,38223	0,11	32,23
	C^6H^{12}								
11	Méthyl-1-éthyl-2		—	64°,5	21°	0,6961	1,3877	0,36	32,39
12	Triméthyl-1.1.2		—	56°,5	19°,5	0,6822	1,3848	0,75	32,07
13	—	—	—	59°,5	17°	0,6894	1,38995	0,78	32,39
14	—	—	—	53°	20°	0,6950	1,3872		31,20
15	—	1.2.3	—	65°,5	18°	0,6921	1,3942	0,96	33,18
	C^7H^{14}								
16	Méthyl-1-propyl-2		....	93°	18°	0,7206	1,4003	0,21	32,32
17	— 1-isopropyl-2		—	80°,5	20°	0,7102	1,3927	0,13	31,14
	C^8H^{16}								
18	Diméthyl-1.2-éthyl-1		—	104°	20°	0,7418	1,4129	0,19	31,09
19	Méthyl-1-isobutyl-2		—	110°	20°	0,7403	1,4088	0,15	31,37
20	Méthyl-1-diéthyl-1 2		—	108°,5	17,°5	0,7282	1,4102	— 0,07	31,43
	Moyennes générales		....					0,267	32,06

Pour l'exaltation de la R.M., les nombres s'écartent trop de la valeur 0,367 pour que l'on puisse attacher une valeur quelconque à cette moyenne; en ce qui concerne la constante de Nekrasov, on peut remarquer la fréquence relative du nombre 32,33.

1. Filipow, *J ph. ch. Russe*,. t. **46**, p. 1179.
2. Rosahow C., 1923, t. 1, p. 1490.
3. Lespieau, *Bull. Soc. Ch.*, (4), t. **47**, p. 851.
4. Gustawson, *J. f. pr. Ch.* (2), t. **58**, p. 460.
5. — — t. **62**, p. 271.
6. Lespieau, *Bull. Soc. Ch.* (4), t. **47**, p. 853.
7. Zelinsky, *J. f. pr. Ch.* (2), t. **84**, p. 548.
8. Ostling, *Chem. Soc.*, t. CI, p. 468.
9. Baudrenghien, *Ac. Roy. Sc. Belg.* (5), t. **15**, p. 53.
10. *Ibid.*
11. Ce mémoire.
12. Zelinsky, *D. ch. G.*, t. **34**, p. 2859
12. Ostling, *Chem. Soc.*, t. CI, p. 469.
13. Zelinsky, *D. ch. G.*, t. **34**, p. 2862.
14. Kishner, *J. ph. ch. Russe*, t. **44**, p. 169.
15. Zelinsky, *D. ch. G.*, t. **34**. p. 2862.
16. Ce mémoire.
17. Kishner, *J. ph. ch. Russe*, t. **45**, p. 989.
18. Ce mémoire.
19. Zelinsky, *D. ch. G.*, t. **46**, p. 1472.
20. Kishner, *J. ph. ch. Russe*. t. **44**, p. 179.

Voici un tableau où l'on trouvera rassemblées, d'après ce qui a été publié, diverses constantes relatives aux carbures cyclopropa-

niques, point d'ébullition, densité, indice de réfraction pour la raie D; nous y avons ajouté l'exaltation de la réfraction moléculaire et la valeur de la constante de Nekrasov, $K = T \frac{\sqrt{R_m}}{M - R_m}$, T étant la température absolue, M le poids moléculaire et R_m la réfraction moléculaire. On sait que d'après Nekrasov cette constante pour certains carbures égale 32,7 (12).

Nous employons ici les lettres CP comme abréviation de cyclopropane et Ex. pour exaltation de la R. M. (calculée en utilisant pour H 1,135, car dans le mémoire d'Eisenlohr (13); on voit que l'incrément de H^2 chez les carbures est 2,27 (et non 2,2, nombre employé habituellement).

N° 30. — Constitution chimique et effet Raman. Etude de carbures cyclopropaniques; par MM. R. LESPIEAU, M. BOURGUEL et R. WAKEMAN.

(31.12.1931.)

Nous avons étudié le spectre des carbures suivants : le cyclopropane, le méthyl-cyclopropane, le diméthyl-1.2-cyclopropane, le méthyl-1-éthyl-2-cyclopropane, le méthyl-1-propyl-2-cyclopropaue, le phényl-cyclopropane (1), et le diphényl-1-2-cyclopropane.

Ces études ont été conduites avec un nouveau spectrographe (2) plus dispersif que notre ancien appareil. Son optique est en verre, il est ouvert à *f*/4,7 et sa distance focale est de 470 mm. Les prismes ont 150 mm. de côté, il sont en flint assez transparent au violet; la dispersion est de 13 Å à 4000 et de 25 Å à 4700, domaine spectral pratique pour les corps non colorés. L'emploi d'une machine à diviser permet de repérer les raies fines comme celles du spectre de référence à ± 3 microns soit en moyenne à ± 0,1 Å ou encore à ± 0,5 unité Raman près. Malheureusement la nature des spectres Raman fait que leur pointé n'atteint cette précision que dans le cas de certaines raies benzéniques particulièrement nettes et fines. Avec les composés aliphatiques, nous estimons que la précision ne dépasse pas ± 1 ou même ± 1,5 pour les raies nettes d'intensité notable. La précision est inférieure pour les raies floues, les bandes et les raies faibles qu'on ne peut pas toujours pointer à la machine à cause du trop fort grossissement du microscope; on doit alors se contenter d'une estime à la loupe à ± 3 unités Raman.

(12) NEKRASOV, *Z. f. ph. Ch.* (A), 1929, t. 140, p. 342.

(13) EISENLOHR, *Z. ph. Ch.*, 1911, t. 75, p. 602.

(1) Le spectre du phényl-cyclopropane déjà décrit (LESPIEAU et BOURGUEL, *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 1365) a été repris avec ce nouvel appareil. Les deux séries de déterminations sont très voisines.

(2) BOURGUEL, *Revue d'Optique théorique et expérimentale*, 1931, t. 10, p. 474. On trouvera une description détaillée de l'appareil ainsi qu'un spécimen des spectres obtenus. La construction de ce spectrographe a été réalisée grâce à une subvention de la 1re Fondation Rothschild.

Avec quelques perfectionnements de détail, le montage est toujours celui de Daure (3) : projection de la source lumineuse (lampe à mercure en quartz à grand éclat, de Gallois) dans le milieu à étudier et observation latérale. Nous pensons, à l'encontre de certains auteurs, que ce procédé est des plus commodes pour la chimie car il permet de n'employer que de petites quantités de matière. Si nous opérons avec des tubes de 5 à 10 cm³ quand le produit est abondant, nous employons couramment des tubes de 4 cm³ (longueur 55 mm., diamètre 10 mm.), de 2,5 cm³. (longueur 50 mm., diamètre 8 mm.) et nous sommes même descendus à 1,4 cm³ (longueurs 40 mm., diamètre 6 mm.) sans autre inconvénient qu'un allongement du temps de pose.

Jusqu'à 2^{cm^3},5 inclus, la face de sortie du faisceau diffusé est une lame à faces parallèles qu'un constructeur, M. Morland, a réussi à souder sur nos tubes malgré leur faible diamètre. Par l'emploi de cette face, on peut, d'une part éliminer très sérieusement toute lumière parasite, d'autre part diminuer les temps de pose grâce à la perfection des réglages optiques.

Ces temps de pose ont été encore diminués 1° par l'emploi pour la projection de la source lumineuse, d'un condensateur spécial conçu par M. Daure, condensateur très ouvert et donnant de bonnes images de la source ; 2° de miroirs cylindriques en laiton chromés axés, le premier sur le trait de feu de la lampe à mercure, le second sur le tube à observation ; 3° par la purification de la quinine par agitation avec du charbon activé avant chaque pose (4) quand on emploie une cuve de quinine pour filtrer la radiation 4358,3.

Dans ces conditions, avec une lampe peu poussée, pour éviter le fond continu du spectre du mercure, avec une fente de 0^{mm},05 et des plaques Opta Lumière, nos temps de pose varient de 5 à 30 minutes pour les composés benzéniques, jusqu'à 6 heures pour les carbures aliphatiques saturés dont le spectre Raman est particulièrement peu intense. Ces durées s'entendent, bien entendu, pour des clichés très poussés, où les raies les plus faibles, voire les impuretés peuvent apparaître.

Préparations des carbures. — Les préparations du méthyl-éthyl-cyc., du méthyl-propyl-cyc., du diphényl-cyc. sont décrites dans le mémoire précédent de MM. Lespieau et Wakeman ; celles du diméthyl-cyc. et du phényl-cyc. dans un mémoire antérieur (5).

Le cyclopropane et le méthyl-cyc. ont été préparés de façon classique par action de la poudre de zinc sur le dibromo-1.3-propane et le dibromo-1.3-butane. Gazeux à la température ordinaire, ils ont été liquéfiés une première fois, fractionnés et liquéfiés à nouveau dans le tube à observation (tube à fond sphérique en verre d'Iéna) qui fut scellé. Les spectres ont été pris à 18° sur les gaz liquéfiés.

(3) Daure, *Annales de Physique*, 1929, t. 12, p. 375.

(4) Dans cette opération, il faut tenir compte du fait que la concentration diminue par adsorption d'une partie de la quinine sur le charbon.

(5) Lespieau, *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. 47, p. 847.

Déterminations expérimentales.

Nous prendrons pour désigner les radiations excitatrices du mercure, la notation à peu près universellement adoptée, à savoir : $e = 4358{,}3$; $f = 4347{,}5$; $g = 4339{,}2$; $h = 4108$; $i = 4077{,}8$; $k = 4046{,}6$. L'intensité relative d'une raie sera désignée par les lettres : t. f. = très faible ; f. = faible ; m. = moyenne ; a. F. = assez forte ; F. = forte ; T. F. = très forte. (Voir les tableaux pages 403 et suivantes.)

Discussion.

Le cyclopropane. — M. Yates avait calculé a priori les fréquences du cyclopropane d'après les oscillations de 3 masses égales placées aux sommets d'un triangle équilatéral et il avait prévu que ces fréquences seraient : 400 et 1350 ; on voit que ces conclusions ne sont pas vérifiées (6).

Par contre on atteint une coïncidence remarquable en utilisant les données de M. Bhagavantham (7) ou de M. Kohlrausch (8). Ce dernier auteur, en particulier, utilisant les calculs effectués par M. Radacovic toujours sur un système de 3 masses placées aux sommets d'un triangle et vibrant sous l'influence de forces s'exerçant suivant les côtés du triangle. Il montre nettement que, dans le cas où les masses et les forces sont égales, les fréquences se réduisent à deux et ces fréquences sont dans le rapport $\sqrt{2}$.

Or ce cas est celui du cyclopropane et il se trouve justement que $1188 : \sqrt{2}$ donne 840, fréquence très voisine du8 67 expérimental.

L'accord est donc excellent; il est vrai qu'il existe une troisième raie à 1439, mais cette lréquence qui accompagne les CH^2 correspond vraisemblablement à autre chose qu'aux liaisons C–C.

On peut aller plus loin dans cette voie : M. Kohlrausch, dans le livre cité plus haut, donne comme fréquences du cycle en C^3 :

$$\omega_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{3f}{m}} \qquad \omega_2 = \frac{}{2\pi}\sqrt{\frac{3f}{2m}}$$

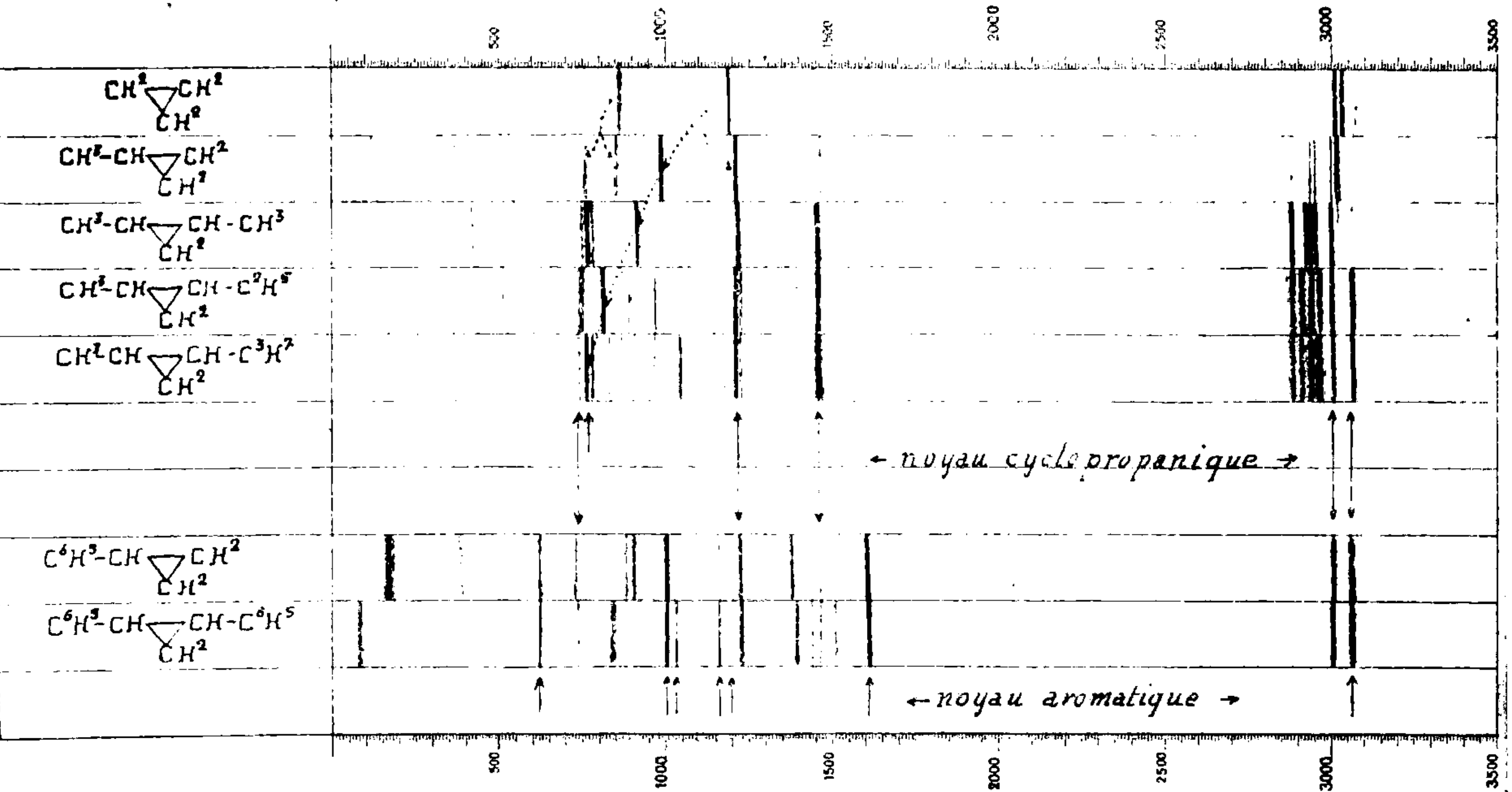
avec des notations évidentes.

Comparons maintenant avec l'éthanc, où nous avons seulement deux masses m vibrant sous l'influence d'une seule force f; le calcul donne :

$$\omega' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2f'}{m'}} \quad (9)$$

Les masses vibrantes m et m' peuvent être considérées comme égales dans le cyclopropane et dans l'éthane en première appro-

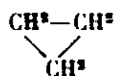
(6) Yates, *Physical Review*, 1931, t. 37, p. 663.
(7) Bhagavantham, *Indian J. of. Physic.*, 1930, t. 5, p. 78.
(8) Kohlrausch, *Der Smekal-Raman-Effekt*, p. 171.
(9) Il n'est d'ailleurs pas prouvé que les H participent à la vibration des carbones; s'ils n'y participent pas m et m' sont égales.



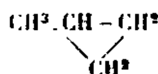
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
CH^2–CH^2–CH^2
CH^3–CH–CH^2–CH^2
CH^3–CH–CH–CH^3 CH^2
CH^3–CH–CH–C^2H^5 CH^2
CH^3–CH–CH–C^3H^7 CH^2
← noyau cyclopropanique →
C^6H^5–CH–CH^2 CH^2
C^6H^5–CH–CH–C^6H^5 CH^2
← noyau aromatique →

ximation (10); il est ensuite vraisemblable que les forces f et f' le sont aussi (bien que ce ne soit pas obligatoire puisque les liaisons d'un cycle en C³ ont une tendance bien plus grande à « s'ouvrir » que la liaison de l'éthane).

On peut alors calculer les fréquences du cyclopropane à partir de

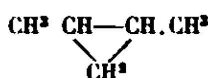


Longueur d'ondes	Raies excitatrices	Fréquences Raman	Moyenne	Intensité	Observations
4193,9	*k*	868	867	m.	Bande, largeur 10
4529,5	*e*	868			
4251,1	*k*	1188	1188	T.F.	
4584,7	*f*	1190			
4596,5	*e*	1188			
4650,0	*e*		1439	f.	Bande, large floue
4607,9	*k*	3011	3011	F.	
4648,7	*i*	3011			
5016,9	*e*	3012			
4611,7	*k*	3028	3029	F.	
4652,5	*i*	3030			
5021,3	*e*	3029			
4622,1	*e*		3076	f.	



Longueur d'ondes	Raies excitatrices	Fréquences Raman	Moyenne	Intensité	Observations
4376	*e*		292	f.	
4429,3	*e*		368	f.	
4507,6	*e*		759	m.	Bande
4526,3	*e*		851	m.	Bande
4542,6	*e*		930	f.	
4553,4	*e*		982	F.	
4600,5	*e*		1207	F.	
4633,6	*e*		1363	t.f.	Imprécise
4639,6	*e*		1390	t.f.	Imprécise
4655,1	*e*		1462	f.	Bande
4578,9	*k*	2873	2874	m.	
4982,8	*e*	2875			
4591,3	*k*	2931	2931	m.	
4996,6	*e*	2931			
4596,6	*k*	2957	2957	m.	
5002,9	*e*	2956			
4605,2	*k*	2998	2998	F.	
5013,5	*e*	2998			
4609,2	*k*	3016	3015		
5017,7	*e*	3013			
4621,7	*e*	3074	3074	f.	Bande, largeur 20

(10) Kohlrausch, p. 153.



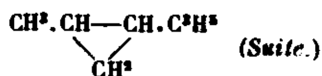
Longueurs d'onde	Raies excitatrices	Fréquences Raman Moyenne	Intensité	Observations
4376	e	92	t.f.	
4438,7	e	414	f.	
4442	e	432	t.f.	
4453	e	487	t.f.	
4505,1	e	746	m.	
4508,8	e	765	a.F.	
4512,5	e	783	m.	
4529,5	e	866	f.	Bande
4539,5	e	915	F.	
4541,4	e	924	f.	
4564,4	e	1035	t.f.	Imprécises
4571,9	e	1072	t.f.	
4577,3	e	1097	t.f.	
4593,2	e	1173	f.	
4602,7	e	1214	F.	
4636,5	e	1376	t.f.	Imprécises
4640,0	e	1394	t.f.	
4653,6	e	1455	F.	Bande large
4579,4	k	2875	F.	
4589,5	k	2933	F.	Bande
4592,4	k	2937	F.	
4595,9	k	2954	F.	
4602,3	k	2983	m.	
4605,7	k	2999	T.F.	
4608,9	k	3015	f.	
4619,4	k	3064	m.	Bande

En outre :

Longueurs d'onde	Raies excitatrices	Fréquences Raman Moyenne	Intensité	Observations
4698,0	e	1658	f.	Appartient au 2-pentène
4701,9	e	1677	f.	Appartient au triméthyléthytène



Longueurs d'onde	Raies excitatrices	Fréquences Raman Moyenne	Intensité	Observations
4386,5	e	146	f.	
4391,0	e	170	f.	
4429,7	e	369	f.	Diffuse
4435,0	e	396	f.	Diffuse
4441,0	e	427	f.	Diffuse
4447,8	e	461	f.	Diffuse
4458,1	e	512	f.	Diffuse
4503,1	e	737	m.	Bande
4505,0	e	746	a. F.	
4506,9	e	756	m.	
4512,4	e	783	f.	
4518,7	e	813	a. F.	
4525,6	e	847	t.f.	
4529,9	e	869	m.	
4534,2	e	889	m.	

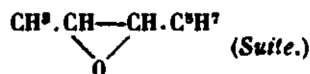


(Suite.)

Longueur d'ondes	Raies excitatrices	Fréquences Raman	Moyenne	Intensité	Observations
4540,1	*e*		918	f.	
4211,5 4550,3	*k* *e*	967 967	967	f.	
4566,1	*e*		1043	f.	
4229,0 4570,5	*k* *e*	1066 1064	1065	f.	
4235,0 4577,5	*k* *e*	1009 1098	1098	f.	
4248,2 4593,1	*k* *e*	1173 1172	1172	m.	
4254,7 4600,8	*k* *e*	1208 1209	1209	a. F.	
4257,1 4603,4	*k* *e*	1221 1221	1221	m.	
4274,4 4621,0	*k* *e*	1306 1304	1305	f.	Diffuse
4578,4 4981,4	*k* *e*	2870 2870	2870	F.	Bande large de 2860 à 2880
4587,5	*k*		2912	F.	Bande
4592,4 4998,2	*k* *e*	2937 2937	2937	F.	
4598,9 5005,0	*k* *e*	2968 2964	2966	F.	Bande large
4605,4 5013,6	*k* *e*	2999 2998	2999	T.F.	Assez large
4619,8 5030,0	*k* *e*	3066 3065	3066	F.	Large

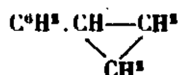


Longueur d'ondes	Raies excitatrices	Fréquences Raman	Moyenne	Intensité	Observations
4409,0	*e*		263	f.	
4418,0	*e*		309	f.	
4427,6	*e*		358	f.	
4429,9	*e*		371	f.	
4502,2	*e*		733	f.	
4507,8	*e*		760	a. F.	
4513,1	*e*		786	m.	
4521,0	*e*		825	f.	
4525,9	*e*		849	f.	
4528,4	*e*		861	f.	
4533,8	*e*		889	f.	
4537,5	*e*		905	f.	
4546,2	*e*		948	f.	
4550,3	*e*		967	m.	
4226,6 4564,6	*k* *e*	1035 1036	1035	a. F.	
4231,5 4573,8	*k* *e*	1079 1080	1080	f.	

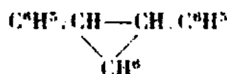


(Suite.)

Longueur d'ondes	Raies excitatrices	Fréquences Raman	Moyenne	Intensité	Observations
4248,1	*k*		1172	f.	
4254,5	*k*		1207	F.	
4257,0	*k*		1221	m.	
4271,6	*k*		1301	f.	
4289,4	*k*	1395	1394	f.	Bande diffuse
4640,3	*e*	1393			
4300,0	*k*	1456	1455	F.	Bande large
4652,9	*e*	1453			
4574,0	*k*	2849	2850	m.	Début de Bande
4977,0	*e*	2852			
4579,7	*k*	2876	2876	F.	
4982,8	*e*	2876			
4585,8	*k*	2906	2906	F.	Bande
4990,6	*e*	2907			
4592,2	*k*	2936	2937	F.	
4998,3	*e*	2937			
4597,0	*k*	2964	2963	F.	Bande
5004,4	*e*	2962			
4606,1	*k*	3001	3000	T.F.	Bande
5013,2	*e*	2998			
4619,7	*k*		3065	F.	



Longueur d'ondes	Raies excitatrices	Fréquences Baman	Moyenne	Intensité	Observations
4389,6	*e*		163	F.	Bande large de 151 à 175 Diffuse
4432,1	*e*		381	f.	
4479,5	*e*		621	m.	
4501,9	*e*		732	m.	
4514,9	*e*		794	t.f.	
4518,7	*e*		815	f.	
4531,8	*e*		878	m.	
4524,2	*f*	899	900	a.F.	
4536,5	*e*	901			
4545,1	*f*	1000	1000	F.	
4556,9	*e*	1000			
4562,3	*e*		1025	f.	
4590,0	*e*		1158	f.	
4593,7	*e*		1175		
4595,4	*e*		1183		
4603,4	*e*		1221	a. F.	
4620,1	*e*		1299	f.	
4636,2	*e*		1375	a. F.	
4648,4	*e*		1431	t.f.	
4659,9	*e*		1466	f.	
4663,4	*e*		1501	t.f.	
4682,0	*e*		1586	t.f.	
4686,6	*e*		1606	T.F.	
4607,2	*k*		3007	F.	
4719,1	*k*		3062	F.	Bande



Longueur d'ondes	Raies excitatrices	Fréquences Raman	Moyenne	Intensité	Observations
4374,0	e		84	a. F.	Bande très large
4386,3	e		145	f.	
4404,3	e		238	f.	
4479,2	e		619	m.	
4503,2	e		738	m.	
4508,3	e		762	t.f.	
4511,5	e		779	t.f.	
4521,0	e		840	m.	
4531,9	e		879	t.f.	
4539,2	e		914	t.f.	
4554,8	e		980	f.	
4545,3	f	1001	1002	F.	
4574,4	e	1002			
4563,4	e		1031	m.	
4572,5	e		1075	f.	
4589,3	e		1155	m.	
4595,0	e		1180	t.f.	
4599,0	e		1200	t.f.	
4604,8	e		1228	a. F.	
4620,0	e		1300	a.f.	
4641,3	e		1398	a. F.	
4650,1	e		1439	m.	
4655,7	e		1465	m.	
4663,7	e		1511	m.	
4686,2	e		1605	F.	
4605,5	k		2999	a. F.	Bande
4618,7	k		3061	F.	Bande

celle de l'éthane et comme M. Daure a trouvé 990 pour cette dernière dans l'éthane liquide, on calcule :

$$\omega_1 = \omega' \sqrt{\frac{3}{2}} = 990\sqrt{\frac{3}{2}} = 1212 \quad \text{au lieu de} \quad 1188 \pm 1,5$$

$$\omega_2 = \omega' \frac{\sqrt{3}}{2} = 990 \frac{\sqrt{3}}{2} = 858 \quad \text{au lieu de} \quad 867 \pm 2$$

L'accord est aussi satisfaisant que possible.

Comparaison des spectres.

Pour permettre une comparaison facile nous les avons dessinés sur la *planche I* en essayant de rendre l'intensité respective des raies.

Comparaison des homologues.

Si nous essayons de suivre les raies du cyclopropane dans les composés substitués, nous arrivons aux résultats suivants :

1° *Région des fréquences inférieures à 1500* (*région des liaisons C.C*).

(11) Bourguel et Daure, *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. 47, p. 1349.

a) *La raie 1188.* — La planche 1 montre qu'on la retrouve dans tous les autres carbures sans exception, elle est très légèrement déplacée mais elle conserve la même force. *Cette raie caractérise donc le noyau en C^3.*

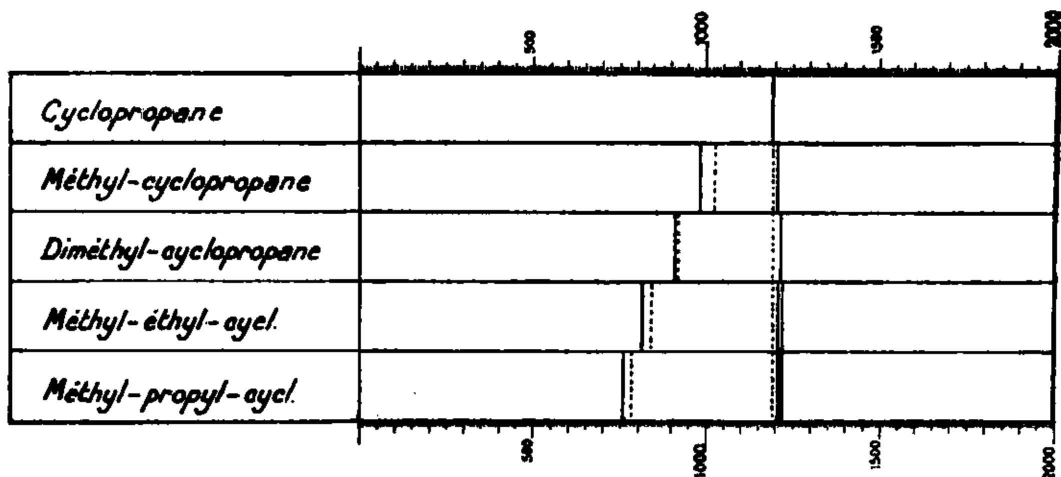


Fig. 1.

Sa fréquence varie légèrement (1207, 1214, 1209-1221, 1207-1221, 1221, 1228), *elle augmente quand on remplace un H du noyau par un radical alcoolique ou phénolique.* Il s'agit là d'une loi générale concernant les substitutions, découverte par l'un de nous avec M. Daure pour la liaison acétylénique, retrouvée ensuite sur les éthyléniques (12), puis tout dernièrement sur les composés alléniques (13).

Dans les spectres du méthyl-éthyl-cyc. et du méthyl-propyl-cyc. où les deux substitutions ont des poids différents, on peut même remarquer que la raie se dédouble ; il est vraisemblable qu'il ne s'agit pas d'un hasard, mais que ce dédoublement traduit la dissymétrie des chaînes latérales.

Notre attention a été ensuite attirée par des raies qui semblent, a priori, n'avoir aucun rapport avec 1188. Il s'agit des raies fortes suivantes ; 982 dans le méthyl-cyc., 915 dans le diméthyl-cyc., 813 dans le méthyl-éthyl-cyc., 760 dans le méthyl-propyl-cyc. Si l'on jette un coup d'œil sur la planche I, on voit très nettement que de 1188 à 760, il y a un déplacement régulier vers les basses fréquences au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente.

L'idée nous est alors venue que la vibration unique 1188 du cyclopropane se dédouble dans les dérivés substitués, la fréquence de l'une des composantes restant à peu près constante vers 1200 tandis que celle de l'autre diminue de façon importante chaque fois que le poids total des substitutions augmente.

Ces deux composantes peuvent correspondre aux deux possibilités de vibration suivantes : la première, de fréquence élevée, aux vibrations du noyau en C^3 sur lui-même, indépendamment des

(12) Lespieau et Bourguel, *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. **47**, p. 1365. — Bourguel, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 934.
(13) Bourguel et Piaux, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 1333.

substitutions, ou encore, si on peut s'exprimer ainsi, aux vibrations du noyau contre les substitutions qui feraient office de butées : la seconde aux vibrations du noyau entraînant les chaînes latérales dans un mouvement d'ensemble. Il est alors tout à fait naturel que, dans le premier cas, la fréquence reste fixe ou tout au moins ne varie qu'un peu par suite de la gêne apportée au mouvement des trois carbones par les masses latérales ; tandis que dans le second, la fréquence doit diminuer au fur et à mesure que la masse totale en vibration croît.

On retrouve là le phénomène signalé par Daure lors de la comparaison des spectres de PCl^3, $AsCl^3$, $SbCl^3$, $BiCl^3$ ou de CCl^4, $SiCl^4$, $TiCl^4$, $SnCl^4$. On sait que les spectres de ces chlorures se ressemblent beaucoup et que les fréquences des raies diminuent régulièrement quand le poids atomique de l'élément augmente.

Nous avons, en outre, observé que le déplacement de la composante mobile obéit assez bien à la loi empirique suivante : les fréquences sont à peu près inversement proportionnelles à la racine carrée des masses totales, ou, puisque tous nos composés sont en C^nH^{2n}, inversement proportionnelles à la racine carrée du nombre n d'atomes de carbone.

Le tableau suivant montre cette coïncidence :

	Calculé $1188\sqrt{\frac{3}{n}}$	Observé
Cyclopropane (C^3)..................		1188
Méthyl-cyclopropane (C^4)...........	1028	982
Diméthyl-cyclopropane (C^5).........	920	915
Méthyléthyl-cyclopropanol (C^6)......	840	813
Méthylpropyl-cyclopropanol (C^7)....	780	760

Sur la figure I nous avons placé en traits pleins les raies expérimentales et en traits interrompus les raies calculées. On voit que si la correspondance n'est pas absolument parfaite, les écarts sont vraiment trop faibles pour que la coïncidence soit négligée.

La coïncidence ne peut d'ailleurs pas être parfaite, car, d'un composé à l'autre, non seulement les masses changent, mais encore les forces qui mettent l'ensemble en mouvement. On doit penser, en effet, que les substitutions modifient légèrement ces forces et déforment le noyau en C^3. Il est alors vraisemblable que les différences entre les fréquences observées et les fréquences calculées pour la deuxième vibration mesurent l'influence des substitutions sur les forces de vibration (ou la déformation du noyau), de même que les différences entre 1188 et les fréquences de la première raie les mesurent dans le cas des vibrations du noyau seul. On remarque, en effet, que ces différences sont du même ordre de grandeur pour les deux composantes.

En outre la différence entre le nombre calculé et le nombre expérimental, pour la deuxième raie, est justement très faible pour le diméthyl-cyc. symétriquement substitué, dont le noyau est donc le moins déformé ; tandis qu'elle est maxima dans le dérivé monosubstitué, dont le noyau est forcément le plus déformé.

(14) Daure, *Annales de Physique*, 1929, t. **12**, p. 375.

Dans les deux carbures aromatiques, la deuxième composante ne paraît pas exister ; le ou les noyaux aromatiques semblent être trop rigides pour être entraînés dans le mouvement par la vibration du noyau en C^3. Au contraire, dans le triméthyl-éthyl-cyc. la première composante est faible ou même absente comme si le noyau enserré de tous côtés par les nombreuses substitutions ne pouvait pas vibrer seul sur lui-même.

A notre connaissance, on n'avait rien signalé d'analogue jusqu'ici. Dans le cas des chlorures de Daure, il ne pouvait pas être question de relation quantitative de ce genre, car, non seulement les masses peuvent varier, mais encore les forces de liaison entre les atomes de chlore et les différents éléments P, As, etc., puisque l'affinitité de l'halogène n'est pas la même pour tous.

Bien entendu, quand nous parlons de vibration du noyau sur lui-même ou de vibration entraînant les chaînes latérales dans un mouvement d'ensemble, nous n'entendons pas affirmer que ces molécules complexes vibrent réellement comme cela. Nous avons seulement voulu prendre une image pour souligner la coïncidence *expérimentale*, c'est seulement elle qui nous paraît digne d'être signalée.

b) *La raie 867.* — Nous avons vu qu'elle est large ; si nous cherchons une bande d'aspect et de force analogue, nous trouvons qu'elle se dédouble à 851 et 759 dans le méthyl-cyc. ; puis dans les corps suivants, la composante 850 semble disparaître; il ne reste plus qu'une bande de force moyenne vers 750, bande dont la fixité est digne de remarque. Elle se place en effet, à 746, 737, 733, 732, 738 du diméthyl au diphényl-cyclopropane.

c) *La bande 1439.* — Elle devient 1462 dans le méthyl-cyc. ; elle ne peut pas être suivie ensuite car les chaînes latérales entraînent la présence d'une bande forte vers 1450 qui se superpose à celle du noyau. Toutefois, comme on la retrouve à 1466 et 1465 dans les deux carbures aromatiques malgré l'absence de chaînes latérales, on peut affirmer que le noyau en C^3 possède toujours cette fréquence. Il semble donc que la raie 1450 ne caractérise pas les liaisons C.C saturées, comme on l'a souvent dit, mais seulement la présence d'un CH^2. L'étude de l'allène $CH^2{=}C{=}CH^2$ nous a d'ailleurs conduits à la même conclusion.

d) *Raies secondaires fixes.* — Dans les cycles substitués, on voit apparaître des raies dont la fixité est digne de remarque bien qu'elles n'existent pas dans le ou les premiers termes. Par exemple une raie à 1173 dans le diméthyl-cyc., à 1172, 1172, 1175, 1180 dans les suivants. Une autre à 1305 dans le méthyl-éthyl-cyc., à 1301, 1299, 1300 ensuite.

2° *Région des fréquences voisines de 3000 (région des liaisons C.H.).*

On sait qu'aux CH^3 et aux chaînes aliphatiques correspondent de nombreuses raies entre 2840 et 2980. Absentes dans le cyclopropane et dans les deux carbures aromatiques, on les reconnaît facilement dans les autres spectres.

Les autres autres raies appartiennent au noyau :

a) *Le doublet 3015-3029 du cyclopropane.* — Il se transforme en 2993-3015 puis en 2999-3015, la composante 3015 déjà faible dans le diméthyl-cyc. disparait dans les suivants, il ne reste qu'une raie très forte successivement à 2999, 3000, 3007, 2999.

b) *La bande 3076.* — Elle se conserve aussi; faible dans le cyclopropane, sa force augmente régulièrement jusqu'à devenir presqu'aussi forte que la raie 3000. Ses positions successives sont : 3074, 3064, 3066, 3065, 3062, 3061. Dans les composés aromatiques, elle se superpose à la raie de l'hydrogène des noyaux benzéniques habituellement placée entre 3055 et 3065.

En Résumé. — Au point de vue pratique de l'analyse spectrale, un noyau en C^3 substitué se reconnaîtra :

1° Dans la région des liaisons C.C, à la présence d'une raie forte vers 1200 et accessoirement de deux raies plus faibles vers 740 et 1460.

2° Dans la région des liaisons C.H, à la présence de deux raies fortes très proches de 3000 et de 3065.

Application de la spectrographie Raman à l'etude de la pureté des carbures cyclopropaniques et au dosage des impuretés.

Il a été exposé dans le mémoire précédent combien la préparation de ces carbures purs est délicate. Il est difficile d'obtenir des matières premières de constitution sûre, possédant deux atomes d'halogène en position 1.3. On peut aussi craindre des transpositions pendant l'enlèvement des halogènes par la poudre de zinc et l'on doit fatalement redouter l'obtention d'impuretés éthyléniques. Or du point de vue chimique pur, on est assez mal armé pour en diagnostiquer la présence en petite quantité dans un cyclopropanique car les réactifs de la double liaison ouvrent très facilement le noyau en C^3.

C'est pourquoi, généralisant ce que nous avions déjà fait à propos du phényl-cyc. (15), nous avons apprécié la présence, l'absence ou la teneur en éthylénique par les spectres de Raman, la présence d'une liaison double entraînant une raie vers 1640.

Le cyclopropane contient des traces de propylène si faibles qu'il faut un cliché très poussé et des conditions d'observation particulièrement favorables pour deviner une raie à 1642. Il y a certainement moins de 1 pour cent de propylène.

Dans le diméthyl-cyc. on trouve deux impuretés en quantités importantes signalées par deux raies à 1658 et 1677. La première correspond au 2-pentène, la seconde au triméthyl-éthylène; nous avons, en effet (en collaboration avec M. Piaux) trouvé respectivement pour ces carbures : 1658 et 1678. Nous estimons que ces impuretés représentent 20 pour cent du total.

Les autres carbures ne présentent aucune raie vers 1650, ils sont donc purs au degré de sensibilité de l'analyse Raman.

(15) Lespieau et Bourguel, *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. 47, p. 1165.

La sensibilité de l'analyse Raman.

Nous avons entrepris de rechercher quelle était cette sensibilité et pour cela nous avons cherché la teneur minima d'éthylénique décelable par voie spectroscopique. Nous avions des raisons de penser que les éthyléniques présents auraient leur liaison non satu-

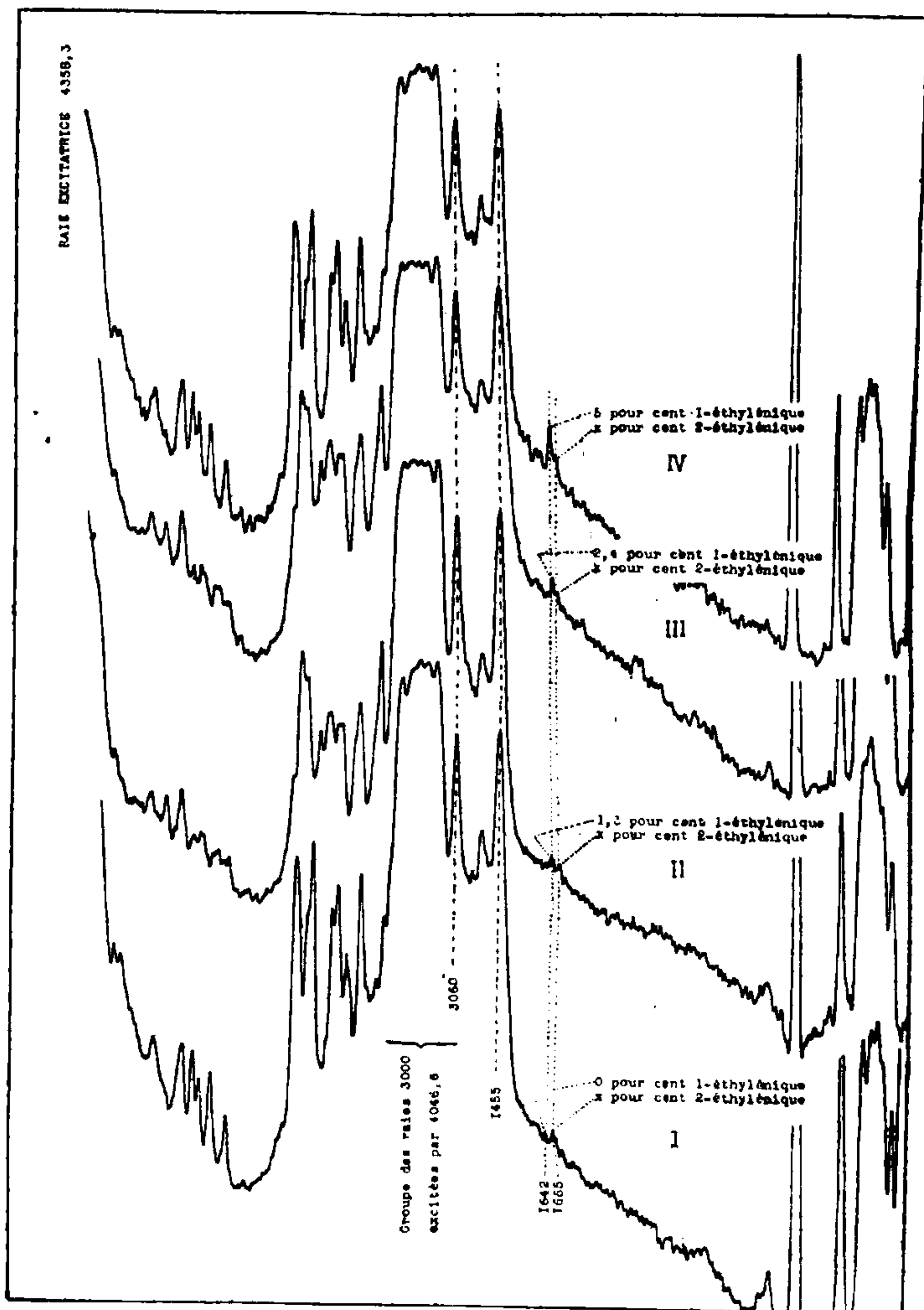


Fig. 2.

rée en position 2 ou 3, c'est-à-dire que leurs raies se placeraient vers 1665 (entre 1650 et 1680) (16); nous avons alors introduit dans nos composés des carbures isomères 1-éthyléniques en quantité connue : 1,3; 2,4; 4 ; 5 pour cent. Cette impureté volontaire devant être accusée par une raie très exactement placée à 1642 (16), elle ne risquait pas, grâce à la puissance de notre appareil, de masquer l'impureté initiale s'il s'en trouvait. Dès la teneur de 2,4 pour cent, la raie 1-'é apparaît très nettement à l'examen oculaire : nos carbures sont donc purs à moins de 2,4 pour cent.

On peut pousser l'analyse plus loin en étudiant les clichés au microphotomètre enregistreur. Nous avons utilisé le microphotomètre de Chalonge et Lambert que M. Chalonge a bien voulu mettre à notre disposition. La figure 2 est la photographie de quatre diagrammes superposés des clichés suivants : N° I, méthyl-éthyl-cyc. seul; N° II, méthyl-propyl-cyc. + 1,3 pour cent de 1-heptène; N° III, méthyl-propyl-cyc. + 2,4 pour cent de 1-heptène; N° IV, méthyl-éthyl-cyc. + 5 pour cent de 1-hexène. On voit la netteté avec laquelle 2,4 et a fortiori 5 pour cent d'éthylénique se signalent.

Mais ce mode d'observation permet d'aller plus loin que l'examen oculaire. Si on regarde de plus près, on remarque à droite de la raie 1652 un petit accident dont l'amplitude est peu supérieure aux irrégularités dues aux grains d'argent; on ne peut toutefois pas le confondre avec un de ces grains car il se reproduit exactement à la même place sur tous les clichés : à 1665. Il s'agit donc certainement d'une raie fixe correspondant à un corps existant avant l'adjonction de 1-éthylénique. Nos carbures ne sont donc pas absolument purs, ils contiennent un carbure 2 ou 3-éthylénique et on peut estimer la teneur en ce carbure parasite voisine de 1,3 pour 100 car les intensités de 1642 et de 1665 sont à peu près égales sur le diagramme N° 2.

Ainsi donc, l'analyse Raman perfectionnée par l'emploi d'un microphotomètre enregistreur permet de déceler des quantités de l'ordre de 1 pour cent.

N° 31. — Sur l'α-glycérophosphate de sodium cristallisé; par MM. P. CHARPENTIER et M. BOCQUET.

(8.1.1932.)

Le glycérophosphate de sodium α passait pour si déliquescent qu'il n'était livré commercialement que sous forme d'eaux-mères sirupeuses provenant de la préparation du glycérophosphate de sodium β cristallisé. Il est arrivé aux Usines chimiques Rhône-Poulenc que ces eaux-mères ont cristallisé, abandonnant, un sel $CH^2OH.CHOH.CH^2O.PO^3Na^2 + 6H^2O$. Les auteurs ont établi que ces cristaux sont du sel α; notamment, ils l'ont résolu en ses isomères actifs.

Le glycérophosphate de sodium a passé au début pour si difficilement cristallisable que le Codex de 1908 ne l'avait adopté que

(16) Bourguel, *C. R.*, 1931, t. 193, p. 934.

sous forme de solution à 50 0/0. Ce fut seulement lorsque les Etablissements Poulenc frères (1) en eurent amélioré suffisamment la préparation que l'on introduisit dans le formulaire officiel, le glycérophosphate de sodium cristallisé.

L'éthérification de la glycérine pouvant donner deux acides glycéro-phosphoriques α et β, selon que l'éthérification porte sur la fonction alcool primaire ou sur la fonction alcool secondaire, la constitution de ce glycérophosphate cristallisé restait indéterminée. Des travaux importants ont élucidé la question; en particulier ceux de King et Pyman (2), puis ceux de Grimbert et Bailly (3) qui établirent que ce sel cristallisé était le sel de sodium de l'éther β.

Le sel de sodium α (ou d'autres métaux) a été préparé synthétiquement par diverses méthodes : par King et Pyman à partir de l'α-chlorhydrine de la glycérine (2) ; par Bailly, à partir du phosphate d'allyle (4); Abderhalden et Eichwald (6), à partir des monobromhydrines actives, ont obtenu des glycérophosphates de lithium actifs. Karrer et Bénz (7) (8) à partir de l'acétone-glycérine, ont pu obtenir des sels dont le dédoublement montre qu'il s'agit bien de dérivés α. Enfin, antérieurement, dans la lécithine, Willstätter et Ludecke avaient démontré la présence d'un glycérophosphate actif. Pour la bibliographie de ce dernier sujet, voir le travail de Karrer et Salomon (9).

Quoi qu'il en soit, King et Pyman, Bailly sont d'accord pour décrire le glycérophosphate α de sodium comme un produit qui cristallise anhydre, mais qui est extrêmement hygroscopique; exposé à l'air, il absorbe très rapidement l'humidité et tombe aussitôt en sirop. Bailly a également montré que les eaux-mères de la préparation du sel β cristallisé contiennent surtout le sel α (5). Ces eaux-mères convenablement concentrées sont utilisées commercialement sous forme de solutions sirupeuses à 40-50 0/0 qui passaient jusqu'ici pour être pratiquement incristallisables.

Or il se trouve qu'elles cristallisent fort bien et cette découverte, comme la première, a été faite aux Usines chimiques Rhône-Poulenc dont les solutions commerciales se sont mises à cristalliser abondamment. Le produit, essoré des eaux-mères et recristallise, donne le nouveau sel.

Il est nettement différent du sel β; il cristallise sous forme de masses dures, en octaèdres maclés. L'analyse montre que c'est un glycérophosphate hydraté $CH^2OH.CHOH.CH^2O.PO^3Na^2 + 6\,H^2O$.

Exposé à l'air, il ne change rigoureusement pas de poids; il n'est ni déliquescent, ni efflorescent. Ces propriétés si opposées à celles décrites par King, Pyman et Bailly, auraient presque pu faire dou-

(1) Poulenc frères, Brevet français 373.112, 10 mars 1906.
(2) King et Pyman, *J. chem.. Soc.*, 1914. t. **105**, p. 1238.
(3) Grimbert et Bailly, *C. R.*, 1915, t. **160**, p. 207.
(4) Bailly. *C. R.*, 1915, t. **160**, p. 663.
(5) Bailly, *Ann. de Chim.*, 1916 (9), t. **6**, p. 96.
(6) Abderhalden et Eichwald, *D. ch. G.*. 1918, t. **51**, p. 1308.
(7) Karrer et Benz, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 23.
(8) Karrer et Benz, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 598.
(9) Karrer et Salomon, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 3.

ter que ce nouveau produit fût le sel de sodium α. Nous nous sommes attachés à le démontrer.

Pour identifier la position α de ce produit, nous avons d'abord reproduit les réactions colorées de Grimbert et Bailly (3.) Elles ont toutes été fortement positives.

Puis nous avons cherché à dédoubler le nouveau sel en ses isomères optiques pour démontrer la présence de son carbone asymétrique. Nous avons répété les expériences de Karrer et Benz (7) (8) qui avaient obtenu des dérivés actifs en partant d'un glycérophosphate α préparé par l'éthérification de l'acétone-glycérine. Karrer et Benz par cristallisation du sel de quinine de ce glycérophosphate, puis élimination de la quinine par la baryte, ont obtenu un sel de baryum qui, examiné au polarimètre en solution à 2 0/0 s'est montré inactif, mais qui, transformé en dérivé tétraméthylé $CH^2(OCH^3).CH(OCH^3).CH^2O.PO(OCH^3)^2$ a donné un dérivé actif de pouvoir rotatoire — 1°,76. Nous avons reproduit ces expériences avec notre produit et obtenu sensiblement les mêmes résultats. Il faut admettre avec Karrer et Benz que le dérivé tétraméthylé a un pouvoir rotatoire spécifique beaucoup plus fort que le sel de baryum initial dont le pouvoir rotatoire était inférieur à la limite de la sensibilité du polarimètre. Ce dérivé tétraméthylé lévogyre saponifié par 2 molécules de soude a donné le sel de sodium du dérivé diméthylé $CH^2(OCH^3).CH(OCH^3).CH^2O.PO(ONa)^2$ qui, lui, est dextrogyre. Ce changement de sens est le même que celui que Karrer et Salomon (9) avaient observé avec un glycérophosphate actif venant de la lécithine.

Nous avons ensuite répété les expériences de Karrer et Benz sur le sel acide de strychnine (8). Mais plus heureux que ces auteurs, nous avons pu obtenir un glycérophosphate alcalin actif. En décomposant le glycérophosphate acide de strychnine par l'iodure de lithium nous avons eu, après élimination de la strychnine, une solution de glycérophosphate acide de lithium à 30 0/0 ayant un pouvoir rotatoire spécifique de — 0°,5. Par neutralisation en présence de phtaléine, le pouvoir rotatoire devient — 1°,2. Nous avons ensuite transformé, selon Karrer et Benz ce produit en dérivé tétraméthylé, qui, lui, est dextrogyre $[\alpha]_D = +5°,1$. Saponifié par 2 molécules de lessive de soude, il donne le sel de sodium du dérivé diméthylé lévogyre $[\alpha]_D = -6°,8$.

Nous avons ainsi complété les essais antérieurs et obtenu avec le sel de strychnine la filiation ; sel de strychnine le moins soluble → sel de l'acide : lévogyre → éther tétraméthylé : dextrogyre → sel de sodium de l'éther diméthylé : lévogyre. Ajoutons que nous avons fait ici des lectures de 4 et 5° qui imposent la certitude des résultats.

Les grandeurs trouvées indiquent une séparation incomplète. Abderhaldeu et Eichwald (6) ont décrit des sels de lithium issus de bromhydrines actives, encore plus fortement actifs. Ainsi, ils indiquent pour une série, $[\alpha]_D = +3°,51$; — 3°,02 et ils ajoutent avoir atteint + 6°,26 dans une 3ᵉ expérience ; c'est quatre fois plus que pour notre sel lithicosodique. Mais nos expériences sont suffisamment concluantes pour affirmer la présence d'un carbone asymétrique dans notre glycérophosphate.

Nous avons ensuite préparé synthétiqaement de l'α-glycérophosphosphate de sodium par oxydation de l'allyl-phosphate indiscutablement en position α, selon Bailly (4). Ce produit amené à l'état de sirop et amorcé par notre produit se prend entièrement en masse également.

Notre nouveau glycérophosphate cristallisé est donc bien le dérivé α ; il est curieux qu'il ait fallu des années pendant lesquelles des tonnes de glycérophosphates de sodium liquide furent manipulées pour les voir un jour cristalliser sous forme d'un hydrate stable défini.

Partie expérimentale.



$$CH^2OH.CHOH.CH^2O.PO^3Na^2 + 6H^2O \text{ ou } C^3H^7O^6PNa^2 + 6H^2O$$

Si on amorce 50 kg. de glycérophosphate de sodium sirupeux commercial à 50 0/0 par un cristal de notre produit, on retrouve le lendemain le produit pris en masse. Par essorage on obtient 20 kg. de cristaux bruts. Par concentration des eaux-mères on en obtient une nouvelle quantité On les recristallise en les dissolvant à chaud dans très peu d'eau (25 0/0). Après deux cristallisations, on obtient une masse de cristaux maclés, très durs, ayant fréquemment des pointements octaédriques, tout à fait différents du sel β qui se présente en paillettes.

C'est un hydrate extrêmement stable. Exposé à l'air, il ne change rigoureusement pas de poids : $1^{gr},870$ pulvérisé n'a pas varié de 1 mg. en 48 heures. Dans le vide à froid, il n'a perdu que 2 0/0 en 24 heures. Il fond dans son eau de cristallisation à 66°, tandis que le sel β fond à 101°.

Le dosage de l'eau de cristallisation est très difficile directement. On la dose en calcinant le produit et pesant le pyrophosphate de sodium.

Subst., $0^{gr},484$; $P^2O^7Na^4$, $0^{gr},200$. — Trouvé pyrophosphate : 41,32 0/0. — Théorie pour un glycérophosphate à $6H^2O$, 41,05.

Dosage du phosphore. — Méthode du Codex. Subst., $0^{gr},805$; $P^2O^7Mg^2$, $0^{gr},279$. — Trouvé : P 0/0, 9,63. — Calculé pour le sel à $6H^2O$ 0/0, 9,56.

Dosage acidimétrique. — On peut le titrer à l'acide sulfurique $n/10$ en présence d'hélianthine. Subst., $2^{gr},000$; SO^4H^2 $n/10$, $61^{cc},1$. Titre en produit anhydre 66,0 au lieu de 66,7 0/0.

Solubilité à 22°. — Solution saturée $0^{gr},539$; $P^2O^7Na^4$, $0^{gr},128$; 100 g. de solution saturée renferment 38 g. glycérophosphate anhydre, ou 57 g. de sel hydraté. On conçoit donc que les solutions dites à 50 de sel anhydre ne soient pas stables et cristallisent.

Sel de calcium. — On le prépare par double décomposition : on mélange une solution de 1 molécule de glycérophosphate cristallisé dans 3 p. d'eau avec une solution de 1 molécule de chlorure de calcium dans 3 p. d'eau. On chauffe le tout au bain-marie bouillant et essore à chaud. On lave à l'alcool à 45° jusqu'à cessation de chlorure. Rendements presque quantitatifs.

En traitant un sel ainsi préparé par une quantité insuffisante

d'eau on dissout jusqu'à près de 5 0/0 de sel, mais la solution obtenue précipite d'elle-même du jour au lendemain et ne retient plus que 2,8 0/0 de glycérophosphate de calcium.

Traité par 1 molécule de carbonate de sodium, le sel de calcium redonne un sel de sodium qui, évaporé à sirop, et amorcé avec le sel à 6 H^2O, se prend en masse comme le produit primitif. Les cristaux formés, exposés à l'air, ne changent pas de poids.

Diagnose de la position α. — Grimbert et Bailly (3), voir encore (5). — Par oxydation ménagée, le glycérophosphate α conduit au groupe cétonique -$COCH^2OH$ qui donne des colorations avec une série de réactifs ; le glycérophosphate β ne donnant rien. Toutes les réactions ont été fortement positives.

Dédoublement par le sel de quinine: — On prépare le glycérophosphate de quinine par double décomposition en ajoutant une solution concentrée du glycérophosphate de sodium dans une solution de chlorhydrate basique de quinine dans 30 p. d'eau. On essore le précipité que l'on lave à l'eau. On obtient le glycérophosphate de quinine $CH^2OH.CHOH,CH^2O.PO(OH.C^{20}H^{24}N^2O^2)^2$ très peu soluble dans l'eau. On le fait cristalliser dans 1,2 parties d'alcool méthylique bouillant, en recommençant 3 fois cette cristallisation, P. F. 155°. Nous l'avons traité comme Karrer et Benz (7) et (8).

On le dissout dans une grande quantité d'eau bouillante ; on ajoute une solution bouillante de baryte jusqu'à alcalinité à la phtaléine. On refroidit et précipite l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique. On évapore dans le vide à 40°. On extrait 3 fois au chloroforme. On concentre de façon à obtenir une solution de glycérophosphate de baryum à 2 0/0. Cette solution sous un tube de 20 cm. n'agit pas sur la lumière polarisée aussi bien pour la flamme du sodium que pour d'autres radiations de la lampe à mercure. Cette méthode a l'inconvénient de diluer énormément la substance et peut-être de la racémiser.

On a alors converti ce sel de baryum en sel d'argent en ajoutant un excès de nitrate d'argent et précipitant la liqueur par son volume d'alcool.

Ether tétraméthylé. — Selon Karrer et Benz (7), on introduit le sel d'argent pulvérisé dans 3 fois son poids d'iodure de méthyle ; celui-ci entre en ébullition, on refroidit. Quand la réaction semble terminée on ajoute de l'oxyde d'argent sec, en poids égal à celui de l'iodure de méthyle, on mélange le tout et on chauffe au bain-marie 6 heures à reflux. On reprend ensuite le tout à l'éther qui donne comme résidu l'éther tétraméthylé. Nous n'avons pas distillé notre éther comme Karrer et Benz.

Pouvoir rotatoire : 2gr,52 dans 10 cm^3 alcool absolu dévient — 40′ au tube de 20 cm., d'où $[\alpha] = -1°,3$ (Karrer et Benz, — 1°,7).

Sel de sodium de l'éther diméthylé. — A la solution alcoolique on ajoute 2 molécules de lessive de soude à 36°. On laisse 6 h. en contact à froid et on évapore à sec dans le vide sulfurique. On reprend par l'eau et complète à 10 cm^3.

Pouvoir rotatoire : la solution ci-dessus a donné au tube de 20 cm. une déviation de + 55′ ; d'où $[\alpha] = +1°,8$.

Dédoublement par le sel de strychnine. — Selon Karrer et

Benz (8), nous avons décomposé le glycérophosphate de baryum (tiré de notre glycérophosphate de sodium) par le sulfate acide de strychnine, mais au lieu de préparer ce sel à l'avance, nous avons opéré comme suit : on dissout 30gr,7 de glycérophosphate de baryum dans 1500 g. d'eau froide. D'autre part on dissout 42gr,8 de sulfate de strychnine Codex dans 800 cm³ d'eau bouillante. On mélange et ajoute 100 cm³ d'acide sulfurique normal). On essore le sulfate de baryum et évapore le tout à sec dans le vide. On obtient 50 g. de glycérophosphate acide $C^3H^9O^6P(C^{26}H^{21}O^2N^2)$ que l'on fait recristalliser dans l'alcool à 90°. On le fait recristalliser encore 2 fois daus l'alcool à 90° et on obtient finalement 14 g. de produit.

Mais au lieu de le traiter par la baryte, comme Karrer et Benz, ce qui fournit une solution très étendue de sel de baryum que l'on ne peut d'ailleurs ensuite concentrer à plus de 2 0/0, nous avons décomposé le sel de strychnine par l'iodure de lithium mettant à profit le peu de solubilité de l'iodhydrate de strychnine. Comme le glycérophosphate alcalin est très soluble on peut opérer en liqueur très concentrée. Nous avons choisi le sel de lithium parce que Abderhalden et Eichwald avaient décrit un glycérophosphate actif de lithium.

On décompose les 14 g. de glycérophosphate de strychnine en les triturant avec une solution de 4 g. d'iodure de lithium dans 10 cm³ d'eau. L'iodhydrate de strychnine peu soluble précipite aussitôt. On essore et lave par déplacement avec très peu d'eau. On obtient finalement 16 cm³ de solution contenant la presque totalité des 5 g. de glycérophosphate acide de lithium qui doivent se former. On extrait ensuite la solution plusieurs fois au chloroforme; les liqueurs ne contiennent plus d'alcaloïde décelable même par l'acide silicotungstique. Pouvoir rotatoire : trouvé au tube de 20 cm. : — 20′, d'où $[\alpha]_D = -0°,5$.

On neutralise à la lessive de soude juste nécessaire en présence de phtaléine. Pouvoir rotatoire: trouvé au tube de 20 cm. — 44′ ; d'où $[\alpha] = -1°,2$.

Il eut été plus logique de neutraliser à la lithine pour reproduire le sel d'Abderhalden et Eichwald, mais on n'y a pas pensé.

On transforme ensuite le sel sodicolithique en sel d'argent par le nitrate d'argent et précipite par son volume d'alcool. Poids 8 g.

Ether tétraméthylé. — On traite comme précédemment par trois fois son poids d'iodure de méthyle et 3 fois son poids d'oxyde d'argent sec. Par extraction à l'éther on obtient 4gr,5 de dérivé tétraméthylé. Nous ne l'avons pas distillé. 4gr,466 de ce corps dans 10 cm³ d'alcool absolu au tube de 20 cm. ont dévié de + 4°,36′ ; d'où $[\alpha]_D = +5°,1$.

Sel de sodium de l'éther diméthylé. — On ajoute 2 molécules de lessive de sodium à la solution alcoolique ci-dessus, on laisse 6 heures en contact à froid et évapore à sec dans le vide sulfurique à froid. On reprend par l'eau et complète à 10 cm³. La déviation était de — 6°,30′ sous 20 cm. En supposant que les 4,466 d'éther tétraméthylé aient donné 4,77 de sel disodique de l'acide diméthylé, on déduit un pouvoir rotatoire de — 6°,8.

Glycérophosphate de sodium synthétique du phosphate d'allyle. —

Nous avons préparé, selon Bailly (4), un glycérophosphate α par oxydation à froid au permanganate du mono ailyl-phospbate de sodium. Celui-ci provenait de l'action de l'acide phosphorique sur l'alcool allylique. On isole finalement un α glycérophosphate de calcium qu'on transforme en sel de sodium. Ce dernier indiscutablement α, décrit comme sirupeux, s'est pris en masse par amorçage avec une trace de notre nouveau glycérophosphate.

Nous exprimons nos bien vifs remerciements à M. Delépine qui nous a conseillé dans l'exécution du présent travail. On conçoit que ces recherches puissent être développées dans le sens de l'obtention de constituants actifs exempts de racémique.

(Vitry, Laboratoire de la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc.)

Régulateur de vitesse pour petits moteurs de laboratoire; par A. TIAN.

(9.1.1932.)

Pour cette régulation il est proposé d'utiliser l'extension d'un disque de caoutchouc soumis au mouvement de rotation; un obstacle fixe, convenablement placé, freine le mouvement lorsque la vitesse dépasse une certaine valeur.

On sait combien est grande et irrégulière la vitesse des petits moteurs électriques, surtout ceux du type « universel » qui fonctionnent indifféremment avec du courant continu ou alternatif. Si l'on intercale un rhéostat dans le circuit pour diminuer la vitesse angulaire, le régime devient encore plus instable et, pour une modification à peine sensible du couple résistant, le moteur se cale ou s'emballe. L'emploi d'un réducteur de vitesse ne supprime pas l'instabilité du fonctionnement.

On peut très simplement régler la vitesse d'un moteur à une valeur déterminée, variable à volonté, à l'aide du dispositif suivant. Sur l'arbre du moteur on place un disque de caoutchouc (découpé dans une vieille chambre à air d'auto) d'un diamètre d'autant plus grand que la vitesse désirée est plus petite. Le disque, évidé au centre, passe à frottement sur la gorge d'une poulie fixée sur l'arbre du moteur. Lorsque celui-ci tourne, le disque, sous l'action de la force centrifuge, se place dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation et son rayon croît avec la vitesse. Il suffit donc de placer à la périphérie du disque, à une distance convenable, un obstacle fixe, invariablement lié au moteur, pour qu'à partir d'une certaine vitesse le frottement créé sur le disque ralentisse le mouvement.

Le rayon du disque de caoutchouc croît beaucoup plus vite que la vitesse angulaire, en sorte que la sensibilité du réglage augmente avec le nombre de tours par seconde. Elle tend à devenir infinie pour une vitesse telle que le disque s'étend jusqu'à se rompre.

Naturellement il faut se tenir en deçà de cette valeur critique. Par exemple pour une vitesse de 30 tours à la seconde un disque de 12,5 cm. de diamètre est convenable. Dans ces conditions le rayon du disque croît de 2 0/0 en passant de 0 à 30 t/sec. et la vitesse ne varie que de quelques 0/0 pour une modification de 25 0/0 du couple résistant.

Le réglage doit se faire comme suit : en agissant sur le rhéostat on s'arrange pour dépasser nettement la vitesse désirée, puis on règle la position de l'obstacle pour ramener la vitesse à cette valeur. On peut constater alors qu'une modification du rhéostat fait varier le courant mais non la vitesse.

Un pareil régulateur à force centrifuge est simple, vite installé et d'un coût presque nul. Il n'est efficace que pour des vitesses assez grandes, car pratiquement on ne peut dépasser un certain diamètre de disque. Pour des vitesses inférieures à 20 t/sec. on devra prévoir une réduction de vitesse dans la transmission du mouvement.

(Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences de Marseille.)

DEUXIÈME RAPPORT
DE LA COMMISSION DES POIDS ATOMIQUES DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Dans le présent rapport, la Commission tient compte des recherches concernant les poids atomiques dont elle a eu connaissance dans la période allant de février à octobre 1931. A l'avenir, le rapport portera sur une année entière.

Comme conclusion de ce rapport, les changements suivants doivent être apportés à la table des poids atomiques : Kr = *83,7* au lieu de 82,9 et Xe = *131,3* au lieu de 130,2.

Le rapport est divisé en trois parties, correspondant aux méthodes employées : 1° méthodes physico-chimiques ; 3° méthodes chimiques; 3° méthodes physiques (spectres de masse). Dans le cadre de ces chapitres, les différents éléments sont traités dans l'ordre du système périodique.

Tous les chercheurs s'occupant de déterminations de poids atomiques sont instamment priés d'envoyer des tirés à part de leurs travaux à tous les membres (*) de la Commission.

I. POIDS ATOMIQUES DÉTERMINÉS PAR DES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES.

Azote. — T. Batuecas (1) a déterminé à nouveau le poids du litre normal de N^2O. Le gaz provenait de deux préparations différentes : 1° par réaction entre le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'azotite de sodium et 2° par décomposition thermique de l'azotate d'ammonium. Dans les deux cas, le gaz a été successivement lavé au moyen d'une lessive de soude caustique concentrée, d'acide sulfurique pur et d'une solution de sulfate ferreux, puis séché sur de la potasse caustique solide puis sur de l'anhydride phosphorique, et finalement liquéfié au moyen de l'air liquide et soumis à un fractionnement répété.

Deux ballons furent employés, l'un de 1.007,55 cm³ (G), l'autre de 772,58 cm³ (N° 3).

Dans le tableau suivant P_0 représente la différence entre la pres-

(*) Prof. G. P. Baxter, Coolidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.; Mme P. Curie, Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris, Ve, France; Prof. O. Hönigschmid, Arcisstrasse, 1, Munich, Allemagne; Prof. P. Lebeau, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, VIe, France; Prof. R. J. Meyer, Meinekestrasse, 8, Berlin W 15, Allemagne.

(1) T. Batuecas, *Zeit. phys. Chem*, 1931, livre jubilaire de Bodenstein, p. 18.

sion lors du remplissage et la pression restante, S le poids du gaz, L_b le poids brut du litre (calculé au moyen de la formule des gaz parfaits) et L_0 le poids du litre normal.

Série	Ballon	P_0	S	L_b	L_0	Moyenne
1	G	758,13	1,98971	1,9797	1,9809	1,9808
	No.3		1,52559	1,9795	1,9807	
2	G	773,32	2,02945	1,9795	1,9807	1,9807
	No.3		1,55636	1,9796	1,9807	
3	G	745,16	1,95396	1,9779	1,9794	1,9800
	No.3	744,99	1,49890	1,9792	1,9806	
4	G	761,95	1,99977	1,9797	1,9808	1,9807
	No.3		1,53328	1,9795	1,9806	
5	G	745,52	1,95562	1,9787	1,9801	1,9800
	No.3		1,49952	1,9786	1,9800	
6	G	732,34	1,92070	1,9783	1,9800	1,9802
	No.3		1,47311	1,9788	1,9804	
7	G	752,04	1,97243	1,9784	1,9797	1,9799
	No.3		1,51288	1,9788	1,9801	
8	G	762,41	2,00081	1,9795	1,9806	1,9807
	No.3		1,52433	1,9797	1,9808	
9	G	768,23	2,01653	1,9797	1,9807	1,9809
	No.3		1,54653	1,9801	1,9810	
10	G	732,73	1,97498	1,9791	1,9804	1,9803
	No.3		1,51433	1,9790	1,9803	

Comme moyenne de ces vingt déterminations, on obtient pour le poids du litre de N^2O la valeur $L_0 = 1,98042 \pm 0.00005$ (*).

Des déterminations de densité sous des pressions de 2/3, 1/2 et 1/4 d'atmosphère sont en cours en vue de déterminer la valeur de $1 + \lambda$ pour N^2O.

Carbone et soufre. — D. LE B. COOPER et O. MAASS (2) ont déterminé la densité de l'anhydride carbonique à cinq températures différentes entre — 30° et 77°, pour des pressions comprises entre 760 et 250 mm. Pour cela, ils ont rempli, à une température et à une pression déterminées, un ballon de volume connu (5 litres) et ont pesé ensuite les gaz condensés dans une ampoule en pyrex soudée. Les isothermes représentant, en fonction des pressions, les poids moléculaires, calculés au moyen de la loi des gaz, sont des lignes droites dont les équations ont été déterminées à partir des coordonnées des points individuels. Une extrapolation à la pression zéro donne, pour le poids moléculaire de l'anhydride carbonique et pour le poids atomique du carbone, les valeurs suivantes :

Température	Poids mol. de CO^2	Poids at. de C
25°	44,0083	12,0083
0°	44,0001	12,0001
30°	44,0079	12,0079
Moyenne	44,0054	12,0054

(*) L'original indique à tort 1,98033.

(2) D. LE B. COOPER et O. MAASS, *Canadian J. Res.*, 1931, t. 4, p. 283 et 495.

Des mesures analogues effectuées sur l'anhydride sulfureux ont permis aux deux auteurs de déterminer également le poids moléculaire de ce gaz et le poids atomique du soufre.

Température	Poids mol. de SO^2	Poids at. de S
0°	64,064	32,064
25°,28	64,054	32,054
Moyenne	64,059	32,059

Dans aucun cas il n'a été fait de correction pour l'adsorption.

Fluor. — H. S. Patterson, R. Whytlaw-Gray et W. Cawood (3) ont répété les déterminations de la densité limite du fluorure de méthyle effectuées antérieurement par Moles et Batuecas (4). Ils sont d'avis que, par la méthode employée par Moles, le fluorure de méthyle ne peut être obtenu que très difficilement à l'état de pureté absolue, et que les déterminations de densités effectuées par ces auteurs comportent des écarts dépassant de beaucoup les erreurs de mesure admissibles.

Le fluorure de méthyle a été préparé par la méthode de Collie décomposition thermique du fluorure de tétraméthylammonium), puis purifié par liquéfactions et distillations fractionnées répétées. Les pressions de l'oxygène et du fluorure de méthyle ont été comparées pour deux densités différentes, au moyen de la microbalance qui avait déjà été employée pour la mesure de la densité du xénon. On obtient ainsi les deux rapports 1,06726 et 1,06550 pour des pressions d'oxygène respectivement égales à 335,61 et 156,86 mm. à 21° C.

Par extrapolation à la pression zéro, on trouve pour densité limite du fluorure de méthyle la valeur 1,06395 à laquelle correspond pour ce gaz le poids moléculaire 34,046. En admettant pour le carbone un poids atomique $C = 12{,}010$, valeur déduite de la détermination que les auteurs ont faite antérieurement de la densité limite d'éthylène très pur, on trouve pour le poids atomique du fluor : $F = 19{,}013$. Les résultats expérimentaux conduisent pour le coefficient de compressibilité à 21° C. à la valeur 1,00823. Si l'on admet, ainsi que les auteurs croient pouvoir le faire, que le coefficient de dilatation du fluorure de méthyle n'est pas notablement plus élevé que celui de CO^2, on en déduit pour le coefficient de compressibilité à 0° la valeur 1,0109, très inférieure à celle calculée par Moles (1,0180). Les auteurs pensent que le fluorure de méthyle utilisé par Moles contenait quelques centièmes d'éther méthylique, d'où résultaient des valeurs trop élevées pour la densité et le coefficient de compressibilité. Ce ne serait que par compensation mutuelle d'erreurs de mesure que Moles a trouvé pour le fluor un poids atomique $F = 19{,}000$ qui correspond aux données de la spectrographie de masse.

(3) H. S. Patterson, R. Whytlaw-Gray et W. Cawood, *Nature*, 1931, t. **128**, p. 375.
(4) Moles et Batuecas, *Journ. Chim. Phys.*, 1920, t. 18, p. 353.

Les auteurs croient pouvoir conclure que le poids atomique réel du fluor est plus voisin de 19,010 que de 19,000. Ceci prouverait l'existence d'une petite teneur en un isotope plus lourd, tandis qu'ASTON considère le fluor comme un élément simple (sans isotope).

Krypton. — H. E. WATSON (5) a comparé les densités de krypton particulièrement pur et d'oxygène à l'aide d'une microbalance et a trouvé que les deux gaz possèdent la même densité aux pressions respectives de 301,15 et 787,8 mm. à 25°. En admettant qu'il y ait proportionnalité entre les corrections de compressibilité pour les deux gaz, on trouve pour poids atomique du krypton Kr = 83,71, tandis qu'on obtient un poids atomique de 83,63 en se basant, pour la compressibilité du krypton, sur la valeur plus probable que l'auteur avait calculée en 1910.

D'après ces valeurs, que WATSON tient pour provisoires, il est très probable que le poids atomique d'ASTON, Kr = 83,77 se rapproche beaucoup plus de la réalité que la valeur 82,9 admise internationalement jusqu'ici. Pour cette raison, le poids atomique Kr = 83,7 a été retenu dans la table.

Xénon. — R. WHYTLAW-GRAY, H. S. PATTERSON et W. CAWOOD (6) ont comparé à l'aide d'une microbalance très sensible les pressions auxquelles du xénon mis à leur disposition par F. W. ASTON, et de l'oxygène pur possèdent la même densité. Le xénon, déjà très pur, a été encore fractionné jusqu'à ce qu'aucune augmentation de la densité ne puisse plus être constatée. Les mesures ont été faites pour deux densités différentes du xénon, correspondant aux pressions de 80 et 153 mm. Toutes corrections faites, on a trouvé comme moyenne de séries de mesures très concordantes, les valeurs 4,1035 et 4,1049 pour les deux rapports $P_{O^2} : P_{x_e}$ à 18°. Par extrapolation à 0 mm., on trouve une densité limite de 4,1020, d'où résulte pour le xénon un poids atomique Xe = 4,1020 × 32, soit 131,26, pour lequel les erreurs de mesures ne semblent pas dépasser ± 0,005. Cette valeur confirme celle donnée par ASTON : Xe = 131,27.

La Commission admet pour la table le poids atomique Xe = 131,3 au lieu de la valeur 130,2. donnée précédemment.

II. — POIDS ATOMIQUES DÉTERMINÉS PAR DES MÉTHODES CHIMIQUES.

Azote et argent. — G. P. BAXTER et C. H. GREENE (7), ont déterminé gravimétriquement le rapport Ag : NH^3, lequel, combiné avec celui de NO^3 : Ag déjà connu avec grande précision, donne le rapport NO^3 : NH^3 et permet ainsi de calculer le poids atomique de

(5) H. E. WATSON, *Nature*, 1931, t. **127**, p. 631.

(6) R. WHYTLAW-GRAY, H. S. PATTERSON et W. CAWOOD, *Nature*, 1931, t. **127**, p. 970.

(7) G. P. BAXTER et C. H. GREENE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, t. **53**, p. 604.

l'azote par rapport à l'oxygène et à l'hydrogène. Le principe de la méthode de détermination, déjà employée par STAS, était le suivant : une quantité connue d'acide chlorhydrique ou d'acide bromhydrique dilués est neutralisée exactement, en présence de rouge de méthyle ou de tournesol, par de l'ammoniac très pur préalablement absorbé par de la chabasie parfaitement sèche et exempte de gaz, elle-même contenue dans un récipient taré, de forme appropriée; la quantité d'ammoniac était déterminée par pesée de ce tube avant et après l'expérience.

Dans la solution neutre de l'halogénure d'ammonium, l'halogène a été déterminé de la façon habituelle au moyen d'argent le plus pur et en effectuant la fin du dosage par néphélométrie.

Tous les réactifs employés ont été purifiés par les méthodes standard. L'ammoniac liquide synthétique du commerce servant de matière première a été débarrassé par distillations fractionnées répétées de l'humidité et des gaz non condensables qui sont ses impuretés les plus probables. Il n'est malheureusement pas possible d'éliminer par le processus employé les dernières traces d'humidité, de telle sorte qu'il a été nécessaire de déterminer cette teneur en eau, dans une série d'essais distincts, par absorption sur de la potasse préalablement fondue, et d'appliquer à chaque mesure la correction correspondante.

Dans le tableau suivant, $NO^3 : NH^3$ a été calculé en admettant pour $NO^3 : Ag$ le valeur 0,57479. Les analyses de bromure ont en général donné pour le poids atomique de l'azote des valeurs plus élevées que les analyses de chlorure, vraisemblablement par suite d'occlusions de bromure soluble, ces différences étant d'autant plus grandes que les solutions de bromure employées étaient plus concentrées.

Poids atomique de l'azote.

Ag = 107,880 H = 1,0078

N°	Conc. /n	Acides	NH^3 in Vac.	Ag in Vac.	$Ag : NH^3$	$NO^3 : NH^3$	P. at. N.
1.........	0,09	ClH	1,43953	9,11867	6,33448	3,64100	14,0067
2.........	0,07	BrH	4,67035	29,58295	0,33420	3,64083	14,0078
3.........	0,06	ClH	4,11520	26,06744	6,33443	3,64097	14,0069
4.........	0,06	BrH	1,62620	10,30014	6,33387	3,64065	14,0090
5.........	0,15	BrH	1,85833	11,77004	6,33367	3,64053	14,0098
6	0,09	BrH	1,81372	11,48804	6,33397	3,64070	14,0087
7.........	0,08	ClH	1,61251	10,21397	6,33421	3,64084	14,0078
8.........	0,03	BrH	1,92927	12,22037	1,33419	3,64083	14,0078
9.........	0,02	ClH	1,20999	7,66420	6,33415	3,64081	14,0080
10.........	0,025	BrH	1,67684	10,62158	6,33428	3,64088	14,0075
11.........	0,03	BrH	1,89941	12,03092	6,33403	3,64074	14,0084
12.........	0,03	BrH	1,98867	12,59593	6,33385	3,64063	14,0091

Moyenne des essais avec chlorures (1, 3, 7, 9)............ 14,0074
— — — bromures conc (2, 4, 5, 6)...... 14,0088
— — — — dil. (8, 10, 11, 12)..... 14,0082
Moyenne des analyses 1, 3, 7, 8, 9, 10, 11, 12............ 14,0078

Si on élimine les analyses correspondant aux solutions concentrées de bromure, on obtient, comme moyenne des autres analyses de chlorure et de bromure, un poids atomique de l'azote N = 14,0078, en parfait accord avec la valeur internationale admise aujourd'hui.

A cette valeur N = 14,0078 correspond Ag = 107,879, tandis que pour N = 14,008 on obtient pour l'argent les valeurs 107,880 à partir de Ag : NH^3 et 107,879 à partir de Ag : NO^3.

Chlore. — A la suite d'une note de Scott et Johnson (8), relative à la valeur erronée admise par O. Hönigschmid pour la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau à 0°, cet auteur (9) a entrepris une nouvelle détermination de cette valeur et trouvé en accord avec T. W. Richards et H. H. Willard (10) une solubilité de 0,5 mg. de chlorure d'argent par litre à 0°. En adoptant cette valeur, Hönigschmid a corrigé les résultats gravimétriques qu'il avait obtenus en collaboration avec Bedr Chan (11), par synthèse complète du chlorure d'argent.

Le tableau suivant donne les valeurs gravimétriques corrigées du poids atomique du chlore, les quantités employées de chlore et d'argent, le poids corrigé de ClAg trouvé ainsi que la différence entre les quantités de chlorure d'argent trouvées et calculées.

Poids atomique du chlore.

N°	Cl in Vac.	Ag in Vac.	ClAg in Vac.	Diff.	Cl : ClAg	P. at. de Cl
1........	2,85458	8,68543	11,54010	— 0,09	0,2473618	$35,455_8$
2........	2,25569	6,86312	9,11889	0,08	0,2473645	$35,456_3$
4........	2,46049	7,48635	9,94704	— 0,20	0,2473590	$35,455_3$
5........	3,35955	10,22139	13,58106	— 0,12	0,2473702	$35,457_4$
6........	2,96007	9,00620	11,96637	— 0,10	0,2473657	$35,456_3$
7........	2,21357	6,73502	8,94863	— 0,04	0,2473641	$35,456_2$
8........	3,04333	9,25949	12,20290	— 0,08	0,2473669	$35,456_8$
9........	2,17711	6,62409	8,80133	— 0,13	0,2473615	$35,455_8$
	21,32439	64,88109	86,20632	— 0,84	0,2473646	$35,456_3$

La moyenne de ces huit déterminations gravimétriques donne pour le poids atomique du chlore Cl = $35,456_3$, tandis que le dosage néphélométrique conduit à $35,456_7$. Le total des erreurs pour les huit déterminations est de 0,84 mg., soit un écart moyen de 0,1 mg. entre le poids trouvé et le poids calculé pour le chlorure d'argent.

Iode. — G. P. Baxter, en collaboration avec A. Q. Butler (12) a repris récemment l'analyse de l'anhydride iodique dont il s'était occupé il y a déjà plus de vingt ans [Baxter et Tilley (13)]. Il s'agissait d'expliquer l'écart existant entre la valeur 0,646225 qu'il avait déterminée directement pour le rapport 2 Ag : I^2O^5, et 0,646251 trouvée par le calcul pour ce même rapport à partir des poids atomiques Ag = 107,880 et I = 126,932. Pour une faible part,

(8) Scott et Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 3586.
(9) O. Hönigschmid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, t. **53**, p. 3012.
(10) T. W. Richards et H. H. Willard *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, t. **32**, p. 4.
(11) Hönigschmid et Bedr Chan, *Z. anorg. Chem.*, 1927, t. **163**, p. 315.
(12) G.P. Baxter et A. Q. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, t. **53**, p. 968.
(13) Baxter et Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1909, t. **31**, p. 201.

cette différence s'explique par une adsorption d'air par l'anhydride iodique, très poreux; cette adsorption établie an laboratoire de Baxter pouvant atteindre 0,001 0/0.

Une analyse directe de l'anhydride iodique a été effectuée par décomposition thermique d'une quantité connue de ce corps et pesée de l'iode libéré. Baxter a préparé l'acide iodique par réaction de l'acide sulfurique concentré sur de l'iodate de baryum obtenu à partir de substances pures. L'acide iodique a été ensuite purifié par cristallisations fractionnées et finalement transformé en anhydride en élevant graduellement la température de 100 à 240°. La décomposition a été effectuée dans un tube taré dans lequel l'iode condensé et l'anhydride iodique ont été pesés; le tube, en quartz et de forme appropriée, était fermé aux deux extrémités par des bouchons rodés. Comme l'anhydride iodique ne peut pas être obtenu rigoureusement anhydre à 240°, température la plus haute à laquelle il est encore stable, il a été nécessaire de procéder pour chaque analyse à une détermination de l'eau, ce qui a été réalisé en faisant passer l'oxygène dégagé dans un tube en U à anhydride phosphorique, préalablement taré. Il a encore été nécessaire d'effectuer une correction, estimée au cours d'essais à blanc, pour l'augmentation inévitable de poids de ce tube au cours des manipulations. Une correction de 0,001 0/0 a enfin été apportée pour tenir compte de l'air adsorbé par l'anhydride iodique.

Rapport de l'iode à l'anhydride iodique.

N°	P. de I^2O^5 corr.	I in Vac.	O in Vac.	$I^2 : I^2O^5$	$I^2 : 5O$
1	23,43527	17,81810	5,61717	0,760311	3,17208
2	25,52824	19,40949	6,11875	0,760314	3,17213
3	42,45905	32,28337	10,17568	0,760341	3,17260
4	46,13308	35,07699	11,05609	0,760344	3,17264
5	46,22581	35,14741	11,07840	0,760342	3,17261
6	21,05562	16,00913	5,04649	0,760326	3,17223
7	22,07654	16,78564	5,29090	0,760328	3,17255
8	41,88974	31,85032	10,03942	0,760337	3,17253
9	42,71266	32,47602	10,23664	0,760337	3,17253
Moyenne				0,760332	3,17244
Moyenne de 3, 4, 5, 7, 8, 9				0,760340	3,17259

Les analyses 1, 2 et 6 furent éliminées comme entachées d'erreurs. Les rapports de l'iode à l'anhydride iodique et à l'oxygène sont encore à corriger pour le déplacement, par de la vapeur d'iode à 25°, de l'air contenu dans le tube à peser. Le premier rapport doit ainsi être augmenté de 0,0003 0/0, le deuxième de 0,001 0/0, ce qui donne respectivement pour $I^2 : I^2O^5$ et pour $I^2 : 5O$ les valeurs 0,760342 et 3,17262.

Le résultat de ces analyses est très surprenant, car, en admettant I = 126,932, pour le poids atomique de l'iode, on obtient pour ces deux rapports 0,760381 et 3,17330. Des valeurs trouvées, il résulterait pour l'iode un poids atomique I = 126,905. Baxter estime que cette valeur trop basse est inadmissible et il conclut que l'anhydride iodique, même préparé avec toutes les précautions possibles, contient plus d'oxygène que sa composition stœchiométrique n'en

implique, probablement par suite de la présence d'oxydes supérieurs de l'iode. A son avis, l'anhydride iodique ne saurait donc être utilisé pour des déterminations exactes du poids atomique de l'iode. Cette conclusion est appuyée par le résultat des recherches antérieures de Baxter et Tilley qui avaient obtenu pour le rapport 2 Ag : I^2O^5 une valeur inférieure à celle qu'ils attendaient. En combinant les rapports 2 Ag : I^2O^5 et I^2 : I^2O^5, qui ont été déterminés expérimentalement, on trouve pour I : Ag la valeur 1,176579 et pour le poids atomique de l'iode : I = 126,929.

Une autre recherche concernant le poids atomique de l'iode fut effectuée par O. Hönigschmid et Striebel (14) qui ont déterminé le rapport I Ag : Cl Ag. L'iodure d'argent a été préparé par synthèse directe à partir d'argent le plus pur pour poids atomique et d'iode purifié par la méthode recommandée par Guichard, laquelle consiste essentiellement à faire agir de l'iodure de potassium sur du sulfate de cuivre et à purifier l'iode précipité en le distillant d'une solution d'iodure de potassium et en le sublimant ensuite. L'iodure d'argent ainsi obtenu a été fondu dans un tube de quartz sous la vapeur d'iode et transformé, après pesée, en chlorure par chauffage dans un courant de chlore. Toutes les pesées ont été effectuées par substitution des poids avec des tares de même volume et ont été corrigées pour le vide.

Rapport I Ag : Cl Ag.

N°	IAg in Vac.	ClAg in Vac.	IAg : ClAg	P. at. de l'iode
1...........	4,07537	2,48790	1,638076	126,917
2...........	5,41399	3,30511	1,638067	126,916
3...........	6,45241	3,93901	1,638079	126,917
4...........	7,20017	4,39557	1,638051	126,913
5...........	6,74801	4,11943	1,638093	126,919
6...........	8,42163	5,14113	1,638078	126,917
7...........	8,79602	5,36972	1,638078	126,917
	47,10760	28,75787	1,638076	126,917

De ces sept déterminations concordantes résulte pour le poids atomique de l'iode la valeur remarquablement basse I = 126,917 en admettant Cl = 35,457.

Les auteurs attirent l'attention sur le fait que la valeur déterminée par les méthodes chimiques devrait être inférieure de 1/10.000 à la valeur d'Aston I = 126,932, laquelle est rapportée à la base O_{16} = 16,0000. Elle devrait donc être d'environ 126,918, mais ceci seulement, il est vrai, si l'on admet la relation $A_{mass.} = A_{chim.} \times 1,000125$, déduite de la détermination faite par Babcock et Naudé des rapports $O_{16} : O_{18} : O_{17}$ des isotopes de l'oxygène. Au contraire, l'équation $A_{mass.} = A_{chim.} \times 1,00022$ qui résulte des déterminations analogues effectuées par Mecke et Childs, donne à partir du poids atomique de masse d'Aston un poids atomique chimique de 126,905.

(14) O. Hönigschmid et H. Striebel, *Zeit. Phys. Ch.*, 1931, livre jubilaire Bodenstein, p. 282.

Ainsi, même la faible valeur de Baxter, citée plus haut, pourrait s'accorder avec les résultats d'Aston. Il est vrai que la valeur donnée par Aston n'est que la moyenne entre les valeurs extrêmes observées : 126,907 et 126,957, de sorte que de pareils calculs, même sans tenir compte des incertitudes relatives au facteur employé, n'ont pas de signification décisive tant que le poids atomique de masse de l'iode ne sera pas déterminé avec plus de précision.

III. — POIDS ATOMIQUES DÉTERMINÉS PAR DES MÉTHODES PHYSIQUES.

Continuant ses recherches sur les éléments chimiques au moyen du spectrographe de masse, F. W Aston (15) a calculé les poids atomiques de plusieurs éléments en se basant sur les résultats de ses mesures micro-photométriques de l'intensité des raies isotopiques. L'équation de Naudé $O_{chim.} : O_{16} = 1,000125 : 1,000000$ a été employée pour ramener à la base chimique $O = 16,0000$ les poids atomiques de masse calculés sur la base physique $O_{16} = 16,0000$.

	Poids isotopiques et pourcentages								Coefficients de condensation	Poids at. base : 0 = 16,0000
Lithium	6	7							+ 20 × 10⁻⁴	6,923
	8.9	91,1							+ 17 × 10⁻⁴	
Césium......	133								— 5 × 10⁻⁴	132,91
	100									
Bore.........	10	11							+ 13,5 × 10⁻⁴	10,806
	20,7	79,3							+ 10,0 × 10⁻⁴	
Germanium..	70	71	72	73	74	75	76	77	entre	
	19,72	1,53	25,41	9,22	35,47	2,26	6,09	0,70	— 7 et — 10 × 10⁻⁴	72,65
Sélénium	74	76	77	78	80	82			— 7,3 × 10⁻⁴	78,96
	0,9	9,5	8,3	24,0	48,0	9,3				
Tellure	125	126	128	130					— 5 × 10⁻⁴	128,03
	6,6	20,9	36,1	36,4						
Tungstène...	182	183	184	186					0	183,96
	22,6	17,2	30,1	30,0						
Brome.......	79	81							— 9,0 × 10⁻⁴	79,916
	50	50							— 8,6 × 10⁻⁴	
Rhénium.....	185	187							— 1 × 10⁻⁴	186,22
	38,2	61,8								
Ruthénium ..	96	98	99	100	101	102	104		— 5 × 10⁻⁴	101,1
	5		12	14	22	30	17		estimé	
Osmium.....	186	187	188	189	190	192			— 1 × 10⁻⁴	190,31
	1,0	0,6	13,5	17,3	25,1	42,6				

Oxygène. — R. Mecke et W. H. J. Childs (16) ont effectué une nouvelle détermination des quantités relatives des isotopes de l'oxygène par mesure microphotométrique du spectre de bande de l'oxygène et ont obtenu $O_{16} : O_{18} : O_{17} = 630 \pm 20 : 1 : 0,2$ d'où il

(15) F. W. Aston, *Nature*, 1931, t. **127**, p. 233, 519, 813; t. **128**, p. 149; *Proc. Roy. Soc. London A*, 1931, t. **132**, p. 487.
(16) R. Mecke et W. H. J. Childs. *Zeit. Phys.*, 1931, t. **68**, p. 362.

résulte pour la pléiade isotopique de l'oxygène le poids atomique O = 16,0035 ± 0,0003 en prenant O_{16} = 16,0000 comme base. Les transformations de poids atomiques de masse en poids atomiques chimiques devraient donc être effectuées au moyen de l'équation $A_{mass.} = A_{chim.} \times 1,00022$ et non avec le facteur de Naudé 1,000125, employé jusqu'à présent.

Base des poids atomiques. — La découverte des isotopes de l'oxygène a créé une complication du fait que les chimistes et les physiciens emploient pour les poids atomiques des bases différentes. Aussi a-t-on déjà discuté à diverses reprises la question d'une base unique et proposé différentes solutions, notamment H_1 = 1,00000, He_4 = 4,00000, O_{16} = 16,0000 et enfin la base chimique actuelle O = 16,0000.

F. W. Aston qui discuta cette question en détail devant la « British Association », en 1931, conclut que la conservation de la base chimique actuelle est à recommander aux chimistes, parce qu'elle suffit à toutes les exigences concernant l'exactitude des poids atomiques internationaux. Pour la physique, qui exige une exactitude plus grande des données numériques, il estime que le meilleur étalon serait l'atome d'oxygène O_{16}. L'inconvénient résultant de ce que ces deux échelles diffèrent de 1 ou 2 unités sur 10.000, et le fait que cette différence sera constamment sujette à corrections ne lui semble pas particulièrement grave. Des malentendus seront facilement évités si l'on parle d'une part du « poids atomique du chlore » et d'autre part du « poids de l'atome de chlore 35 ».

*La Commission se rallie entièrement aux vues d'*Aston *et ne voit aucune nécessité de changer la base* O = 16,0000 *employée jusqu'ici pour les poids atomiques chimiques.*

G. P. Baxter, *Président.*
Mme P. Curie, P. Lebeau,
O. Hönigschmid, R. J. Meyer.

POIDS ATOMIQUES 1932

	Symboles	Numéros atomiques	Poids atomiques		Symboles	Numéros atomiques	Poids atomiques
Aluminium....	Al	13	26,97	Molybdène....	Mo	42	96,0
Antimoine.....	Sb	51	121,76	Néodyme.....	Nd	60	144,27
Argent........	Ag	47	107,880	Néon.........	Ne	10	20,183
Argon.........	A	18	39,944	Nickel	Ni	28	58,69
Arsenic........	As	33	74,93	Niobium (Columbium).	Nb (Cb)	41	93,3
Azote	N	7	14,008	Or...........	Au	79	197,2
Baryum	Ba	56	137,36	Osmium......	Os	76	190,8
Bismuth.......	Bi	83	209,00	Oxygène	O	8	16,0000
Bore	B	5	10,82	Palladium....	Pd	46	106,7
Brome.........	Br	35	79,916	Phosphore....	P	15	31,02
Cadmium	Cd	48	112,41	Platine	Pt	78	195,23
Calcium.......	Ca	20	40,08	Plomb........	Pb	82	207,22
Carbone.......	C	6	12,00	Potassium ...	K	19	39,10
Celtium (hafnium).	Ct (Hf)	72	178,6	Praséodyme..	Pr	59	140,92
Cérium........	Ce	58	140,13	Radium	Ra	88	225,97
Césium........	Cs	55	132,81	Radon........	Ru	86	222
Chlore	Cl	17	35,457	Rhénium	Re	75	186,31
Chrome	Cr	24	52,01	Rhodium.....	Rh	45	102,91
Cobalt	Co	27	58,94	Rubidium	Rb	37	85,44
Cuivre	Cu	29	63,57	Ruthénium ...	Ru	44	101,7
Dysprosium ...	Dy	66	162,46	Samarium....	Sm	62	150,43
Erbium........	Er	68	167,64	Scandium	Sc	21	45,10
Etain..........	Sn	50	118,70	Sélénium.....	Se	34	79,2
Europium	Eu	63	152,0	Silicium......	Si	14	28,06
Fer............	Fe	26	55,84	Sodium	Na	11	22,997
Fluor..........	F	9	19,00	Soufre	S	16	32,06
Gadolinium ...	Gd	64	157,3	Strontium	Sr	38	87,63
Gallium	Ga	31	69,72	Tantale.......	Ta	73	181,4
Germanium ...	Ge	32	72,60	Tellure.......	Te	52	127,5
Glucinium (béryllium).	Gl (Be)	4	9,02	Terbium......	Tb	65	159,2
Hélium........	He	2	4,002	Thallium.....	Tl	81	204,39
Holmium......	Ho	67	163,5	Thorium	Th	90	232,12
Hydrogène	H	1	1,0078	Thulium......	Tm	69	169,4
Indium........	In	49	114,8	Titane........	Ti	22	47,90
Iode...........	I	53	126,932	Tungstène (Wolfram).	W (Tu)	74	181,0
Iridium........	Ir	77	193,1	Uranium	U	92	238,14
Krypton.......	Kr	36	83,7	Vanadium	V	23	50,95
Lanthane......	La	57	138,90	Xénon........	Xe	54	131,3
Lithium	Li	3	6,940	Ytterbium....	Yb	70	173,5
Lutécinm......	Lu	71	175,0	Yttrium	Y	39	88,92
Magnésium....	Mg	12	24,32	Zinc..........	Zn	30	65,38
Manganèse....	Mn	25	54,93	Zirconium....	Zr	40	91,22
Mercure.......	Hg	80	200,61				

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 11 MARS 1932.

Présidence de M. DUBRISAY, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. DOLIQUE, PAPADAKIS, CHARLOT et A. KLEIN, présentés à la séance précédente.

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. Loth WÖHLER, professeur au Chemisches Institut der Technichen Hochschule, Darmstadt, présenté par MM. DELÉPINE et FOURNEAU.

M. Wa-po CHANG, docteur de l'Université de Nancy, présenté par MM. ROMANN et HACKSPILL ;

M. VITTE, professeur agrégé de Chimie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, présenté par MM. G. DUPONT et CHELLE.

La STATION AGRONOMIQUE DE BORDEAUX, Faculté des Sciences de Bordeaux, présentée par MM. G. DUPONT et KIRRMANN ;

La Société a reçu le 5 mars un pli cacheté de M. Robert TRUFFAULT, 17, rue des Jancelins, Epernay (Marne), inscrit sous le n° 546.

M. le Président a été informé que par suite de la crise économique actuelle le Bureau de l'Union Internationale de Chimie a décidé d'ajourner la célébration du IXe Congrès international de Chimie qui devait se tenir en 1932 à Madrid.

M. le Président annonce la création d'une section bordelaise de la Société chimique, à laquelle il souhaite succès et activité.

Dans sa séance constitutive, qui a eu lieu le 17 février 1932, la section a élu le Bureau suivant :

Président :	MM. G. DUPONT.
Vice-Président :	CHELLE.
Secrétaire :	A. KIRRMANN.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Semicentenarul 1881-1931. Istoricul desvoltarii tecnice in Romania, 3 vol. in-8°, Bucarest 1931.

Isomérie et solubilité : recherches sur la série benzénique, G. Chapas, thèse de doctorat ès sciences, Paris 1932.

Association Theory of Solution and Inadequacy of dissociation theory ; J. N. Rakshit, Calcutta, 1930.

Chemistry of the Centenary (1931) Meeting of the British Association for the Advancement of Science, Cambridge, Heffert et Son, 1932.

Tabellen zur qualitative Chemie, Treadwell, éditeur F. Deuticke, Leipzig, 1932.

Sur les carbonates de cuivre.

M. V. Auger et Mme Poulenc-Ferrand ont répété les expériences de Benrath et Essers, publiées en 1926, et relatives à la préparation du carbonate cuprique normal CO^3Cu. Ils ont constaté : 1° que les résultats analytiques fournis par ces chimistes ne conduisent pas à la formule qu'ils ont adoptée : 2° que l'hydrolyse des carbonates doubles de cuivre et de potassium ne fournit que de la malachite ; 3° que la série des équilibres établie par Benrath :



$$(CO^3)^4CuK^6 \rightleftarrows (CO^3)^2CuK^2 \rightleftarrows CO^3Cu \rightleftarrows CO^2.2CuO.H^2O$$

comprend deux termes inexistants : le 1er et le 3e, et d'autre part ne tient pas compte de l'azurite, obtenue par Auger, en carbonatant à la pression atmosphérique l'hydrocarbonate de cuivre du type malachite.

Mme Poulenc-Ferrand a préparé et analysé les sels décrits par Benrath et Essers. La poudre vert herbe qu'ils considèrent comme CO^3Cu est un hydrocarbonate basique, malachite plus ou moins pure suivant les préparations, et le sel double $(CO^3)^4CuK^6$ n'est autre que le composé $(CO^3)^2CuK^2$.

Une revue analytique des sels doubles de cuivre et de potassium décrits jusqu'ici, lui a montré que :

Le sel en aiguilles de Reynolds $(CO^3)^2CuK^2,H^2O$ est formulé correctement.

Le sel en tablettes de Reynolds $(CO^3)^2CuK^2,4H^2O$ est en réalité un sesquicarbonate : $2CO^3Cu,3CO^3K^2 9H^2O$.

Le sel de Gröger qui, suivant les conditions de précipitation, présente des aspects cristallins très différents, au point que certains chimistes l'ont considéré comme un mélange, est une espèce chimique bien définie. La formule adoptée par Gröger : $7CO^2.8CuO.2CO^3K^2.17H^2O$ doit être légèrement modifiée ; elle devient : $8CO^2.9CuO.2CO^3K^2.18H^2O$.

Hydratation de la cellulose.

L'hydratation de la cellulose (linters de coton) a été étudiée en appliquant à de la cellulose imprégnée d'une solution aqueuse d'hyposulfite de sodium, la méthode décrite dans une communication antérieure (1).

(1) G. Champetier, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 35.

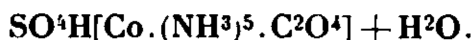
La cellulose imprégnée de la solution d'hyposulfite de sodium est soumise à un essorage progressif et diverses prises d'essai effectuées en cours d'essorage sont analysées. Pour un même poids de cellulose, la variation de la quantité d'eau contenue dans les prises d'essai successives, en fonction de la quantité d'hyposulfite de sodium contenu dans ces prises d'essai, est représentée par une droite. Les droites relatives à des concentrations différentes d'hyposulfite de sodium se coupent en un même point qui correspondrait à l'analyse de prises d'essai qui, par suite d'un essorage limite, ne contiendraient plus de solution d'hyposulfite de sodium. On constate que, dans ces conditions limites, la cellulose de coton native retiendrait encore une quantité d'eau sensiblement égale à 1 molécule d'eau pour 2 groupes $C^6H^{10}O^5$.

La cellulose de coton mercerisée fixe une quantité d'eau deux fois plus grande, sensiblement égale à 1 molécule d'eau par groupe hexose.

Ces résultats conduisent à envisager l'existence probable de deux hydrates de cellulose répondant aux formules suivantes : $2C^6H^{10}O^5.H^2O$ pour la cellulose native et $C^6H^{10}O^5.H^2O$ pour la cellule mercerisée.

Sur le cobalt octocoordonné dissymétrique.

M. Cl. Duval critique un article de M. Matsuno paru en 1925 dans *J. of the Collège of Science* et dans lequel le savant japonais prétend avoir dédoublé en isomères actifs le complexe :



$$SO^4H[Co.(NH^3)^5.C^2O^4] + H^2O.$$

L'auteur n'a pu constater l'activité optique ; il montre que la molécule d'eau ne peut faire partie de l'ion complexe et signale une faute de calcul relative au dosage du cobalt. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Société chimique de France (Section de Lille).

SÉANCE DU 12 FÉVRIER 1932.

Présidence de M. Pariselle, *président*.

L'Association moléculaire.

Dans une très intéressante conférence, M. F. Swarts, professeur à l'Université de Gand, dont les travaux sur le sujet sont bien connus, fait une critique serrée des méthodes de détermination du coefficient d'association et des hypothèses sur la nature physicochimique de ce phénomène.

La découverte de l'association moléculaire remonte aux travaux de J. B. Dumas sur les densités de vapeur; lorsque, après de malheureuses hésitations, on accepta sans restriction la règle d'Avogadro, on interpréta les densités anormalement élevées par une polymérisation réversible.

C'est la même interprétation que l'on adopta lorsque la tono-

métrie vint multiplier étonnamment les exemples, jusqu'alors rares, de l'association moléculaire.

Si l'influence évidente de la nature du dissolvant put être expliquée, au moins qualitativement, par la théorie de Nernst sur le rôle du pouvoir inducteur spécifique, on fut moins heureux lorsqu'on chercha à appliquer à l'association, considérée comme un phénomène de polymérisation, la théorie des équilibres. Il en fut de même lorsque, à l'exemple de Dolezalek, on voulut rendre compte des anomalies à la loi de Raoult.

La découverte de l'association moléculaire au sein de dissolvants appropriés amena à la rechercher dans les liquides purs.

On peut diviser en deux groupes les méthodes utilisées jusqu'en ces derniers temps à la détermination du coefficient d'association dans les liquides purs. Les premières admettent que le produit du poids moléculaire et d'une fonction dans laquelle interviennent des propriétés mesurables est constant et indépendant de la nature du liquide si celui-ci est normal. Les secondes, que ce produit est une somme de constantes atomiques.

Au premier groupe appartiennent notamment les méthodes de Ramsay et Shields, de Dutoit et de Walden; l'une des propriétés mesurables qui interviennent dans la fonction est la tension superficielle. On leur a objecté mainte critique, et notamment qu'elles ne renseignent que sur l'état du liquide dans la couche superficielle où les forces de compression sont très supérieures à celles qui règnent à l'intérieur, que la constante varie avec la grandeur moléculaire, etc. Enfin l'application de la formule d'Eotvôs conduit dans certains cas à des conclusions inacceptables.

Parmi les méthodes qui sont basées sur une loi d'additivité, le conférencier discute celle de Traube. laquelle admet que le volume moléculaire apparent est la somme des volumes atomiques augmentée d'un covolume constant, puis la méthode de Bingham. Pour ce dernier la température absolue à laquelle un liquide atteint une fluidité donnée est une grandeur additive et le coefficient d'association est donné par le quotient de la température observée et de la température calculée.

On peut objecter à ces méthodes que l'additivité d'une propriété n'est jamais qu'approximative : les relations interatomiques médiates, que ne traduisent pas nos formules de structure et qui peuvent exister aussi bien entre atomes d'une même molécule qu'entre atomes de deux ou plusieurs molécules, modifient sensiblement la valeur des soi-disant constantes.

C'est dans un esprit tout différent qu'a été abordée l'étude de l'association moléculaire à l'aide de mesures du pouvoir inducteur spécifique. L'étude récente de la polarisation diélectrique, les travaux de Debye et d'autres, ont jeté un jour nouveau sur les relations interatomiques médiates et sur le mécanisme de l'association moléculaire. La mesure du pouvoir inducteur spécifique donne la polarisation totale; on retranche les polarisations électronique et atomique, lesquelles sont données, soit par la réfraction moléculaire dans le spectre visible et dans l'infra-rouge, soit en annulant par congélation la polarisation due aux dipôles; ou obtient ainsi la

polarisation résultant de l'existence de dipôles permanents. On fait les mesures, d'une part, sur le liquide pur, d'autre part sur une solution étendue dans un solvant sans dipôles (tétrachlorure de carbone, benzène). Ces dernières fournissent, par extrapolation, la polarisation due aux dipôles, en l'absence d'association. Le quotient des deux valeurs obtenues est le coefficient d'association résultant de l'inter-action des dipôles. Les valeurs trouvées sont généralement plus élevées que celles que fournissent les méthodes anciennes.

Mais l'association peut résulter de l'action d'autres forces que celles exercées par les dipôles; le conférencier le démontre par des exemples, dont quelques-uns sont empruntés à ses recherches personnelles sur la viscosité des composés organiques fluorés. Ces forces sont celles qui, dans des liquides à molécules non polaires, déterminent la cohésion. il n'est point besoin, pour expliquer l'association, d'invoquer l'existence de polymères définis. La solidarité des molécules due au champ extérieur de leurs atomes tend à former, d'un liquide, un vaste groupe moléculaire unique, suivant l'expression de Langmuir.

Les travaux récents sur les phénomènes de diffraction des rayons X dans les liquides ont confirmé cette conception. Ils ont permis de conclure à une ébauche de structure cristalline dans laquelle les molécules occupent vis-à-vis les unes des autres, une position d'équilibre moyenne, permettant la mobilité, mais non la divagation.

Un déplacement laminaire, régi par un gradient de vitesse, vient troubler ce régime d'équilibre, moyennant une dépense de travail. C'est, pour le conférencier l'un des facteurs essentiels de la viscosité des liquides, un liquide étant d'autant plus visqueux que sa résistance à la perturbation est grande; d'où une relation évidente entre la viscosité, l'association et la polarité des molécules. L'agitation thermique tend à désagréger le système, plus ce dernier est robuste moins le liquide est volatil.

Selon cette conception, le coefficient d'association n'est plus le multiple moyen du poids moléculaire simple: il est une mesure relative de l'intensité du champ intermoléculaire et doit nécessairement varier avec la nature du phénomène chimique à l'aide duquel on cherche à le mesurer.

Faut-il exclure complètement la possibilité de l'existence en certains cas de molécules formées par un multiple défini de molécules simples? Telle n'est pas l'opinion du conférencier : en matière scientifique le dogmatisme est un redoutable écueil.

SÉANCE DU VENDREDI 18 MARS 1932.

Présidence de M. PARISELLE, *président.*

Sur la susceptibilité magnétique anormale du sesquioxyde de fer rhomboédrique.

M. G. CHAUDRON en son nom et en celui de M. A. GIRARD expose ce qui suit :

Le sesquioxyde se présente sons deux formes : l'oxyde rhomboédrique qui est stable et l'oxyde cubique instable attirable à l'aimant (oxyde de Malaguti). L'oxyde rhomboédrique possède une susceptibilité variable suivant les modes de préparations; ce phénomène est bien connu et de nombreux auteurs l'ont étudié. L'analyse thermomagnétique a mis en évidence la transformation magnétique de ce corps à 675°. Par cette méthode, les auteurs montrent que la susceptibilité est exaltée par la mise en solution solide de petites quantités d'oxyde Fe^2O^3 cubique. Par chauffage vers 900°, on retrouve l'oxyde de fer possédant une susceptibilité normale. On poursuit l'étude des propriétés magnétiques et de la structure de ces solutions solides. L'analyse thermomagnétique montre que les sesquioxydes à haute susceptibilité provenant de la calcination des sels organiques de fer sont de simples mélanges d'oxyde rhomboédrique et d'oxyde cubique.

Les produits de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux.

Afin de poursuivre leurs recherches sur les propriétés de la lépidocrocite, MM. A. Girard et G. Chaudron ont été amenés à étudier la préparation de cet hydrate par oxydation de l'hydroxyde ferreux.

L'oxydation de l'hydroxyde ferreux peut conduire finalement suivant les cas : 1° aux hydrates définis de sesquioxyde de fer, c'est-à-dire lépidocrocite et goethite; 2° aux hydroxydes ferriques; 3° à la magnétite (inoxydable).

Les auteurs précisent les conditions de préparation de la lépidocrocite qui s'obtient par oxydation très lente et à basse température de l'hydroxyde ferreux. Dans ces préparations on peut observer la formation d'une magnétite hydratée intermédiaire, d'où l'analogie avec la préparation par voie sèche du sesquioxyde ferromagnétique (oxyde de Malaguti).

Ces recherches permettent en outre d'expliquer certains modes de formation de la rouille.

Sur le fonctionnement des piles galvaniques dans les solutions salines aérées.

MM. E. Herzog et G. Chaudron montrent que le débit de ces piles dépend principalement : 1° de la teneur en oxygène dans la solution saline; 2° des dimensions des électrodes.

La dépolarisation donnant le débit maximum pour une anode donnée, s'obtient avec la cathode ayant une surface environ 200 fois plus grande que l'anode; l'électrolyte étant saturé d'oxygène sous une pression d'une atmosphère.

Le mécanisme chimique de la dépolarisation est très complexe, par ex. l'oxygène provenant de la décomposition catalytique de l'eau oxygénée ne dépolarise pas sensiblement une pile galvanique. Certaines combinaisons de l'eau oxygénée sont capables d'oxyder l'hydrogène atomique fixé sur la cathode. Par exemple celles avec les bases alcalines ou alcalino-terreuses; au contraire les combi-

naisons avec la magnésie et l'oxyde de zinc sont inactives. Les effets dépolarisants de l'oxygène moléculaire et de l'eau oxygénée ne sont pas additifs; on poursuit l'étude de ce phénomène. Ces recherches permettent d'expliquer certaines méthodes de protection des métaux.

Sur l'adsorption des sels de quinine par les fibres de lin brut. Application de ce phénomène au contrôle du rouissage.

Mlle V. Bossuyt communique ce qui suit :

La fibre de lin brut fixe les sels de quinine; exposée dans le rayonnement de Wood elle manifeste alors la fluorescence caractéristique de ces sels. La fibre rouie perd cette propriété. Toutefois le rouissage en cuve donne une fibre capable de fixer encore une certaine quantité de sels de quinine; au cours de ce traitement la matière pectique a probablement subi une hydrolyse moins complète.

Société Chimique de France. — Section de Clermont-Ferrand.

SÉANCE DU 20 FÉVRIER 1932.

Présidence de M. V. Thomas, *président.*

Election du Bureau pour 1932.

Président : MM. Thomas.
Vice-Présidents : Fric et Gros,
Secrétaire : Bert,

Sur les oxydes mixtes d'aryle et de β-chlorallyle.

M. L. Bert a édifié la série nouvelle des oxydes mixtes d'aryle et de β-chlorallyle en condensant le dichloro-1.3-propène avec les phénols sodés : $RONa + CH^2Cl.CH{=}CHCl = ClNa + R.O.CH^2.CH{=}CHCl$.

La réaction a été tentée avec succès avec les phénols simples ou complexes suivants : phénol, *o- m-* et *p*-crésols, *o- m-* et *p*-xylénols, *o-* et *p*-éthylphénols, *p*-cuménol, carvacrol, thymol, gaïacol, eugénol, isoeugénol, aldéhyde salicylique, salicylate de méthyle, hydroquinone, β-naphtol.

Elle a échoué avec l'α-naphtol, la pyrocatéchine et la résorcine.

Les rendements ne sont inférieurs à 50 0/0 que pour l'aldéhyde salicyiique, le β-naphtol et l'hydroquinone.

Ces nouveaux dérivés se prêtent à de nombreuses synthèses.

Sur une préparation nouvelle des bromure et iodure d'allyle-β-chlorés.

MM. L. Bert et E. Andor ont obtenu ces deux composés: $CH^2Br.CH{=}CHCl$ et $CH^2I.CH{=}CHCl$ dont on ne connaissait jusqu'ici que des modes de formation, en scindant par BrH ou IH, suivant le cas, l'oxyde mixte de phényle et de β-chlorallyle $C^6H^5.O.CH^2.CH{=}CHCl$ de la précédente note.

Le rendement s'élève à 50 0/0 par rapport au dichloro-1.3-propène, matière première initiale.

Sur le pouvoir empêchant de l'oxyde d'éthyle dans certaines réactions de Friedel et Crafts.

MM. L. Bert et R. Annequin ont constaté que l'oxyde d'éthyle jouait le rôle de catalyseur négatif dans le système : C^6H^6-C^2H^5Br-Cl^3Al.

Mettant en œuvre du benzène pur, du Cl^3Al obtenu par eux-mêmes à partir de Al, Cl, ou ClH et du bromure d'éthyle préparé par distillation des mélanges d'alcool, de BrK ou BrNa et de SO^4H^2 habituellement utilisés, ils n'ont obtenu que de très mauvais rendements en éthylbenzène, dus à la présence dans C^2H^5Br de petites quantités d'éther, physiquement inséparable, provenant de l'action de SO^4H^2 sur l'alcool des mélanges précédents. En enlevant à C^2H^5Br, au moyen de SO^4H^2 concentré, l'éther qu'il contenait, la réaction est devenue normale. Elle a été paralysée de nouveau par addition d'éther anhydre à du C^2H^5Br pur, ce qui démontre le pouvoir empêchant de l'éther dans cette application de la méthode de Friedel et Crafts et la nécessité de s'assurer de son absence dans le bromure d'éthyle employé à la préparation de l'éthylbenzène.

Sur le m-bromo-isopropylbenzène.

MM. Dorier et Pomot ont préparé ce composé non encore décrit dans la littérature chimique, par la suite de réactions :

Cumène → *p*-nitrocumène → *p*-cumidine → *p*-acétylcumidine → 2-bromo-*p*-acétylcumidine → chlorhydrate de 2-bromo-*p*-cumidine → 2-bromo-*p*-cumidine → sulfate de diazométabromo-isopropylbenzène → *m*-bromoisopropylbenzène.

Les rendements des transformations successives sont bons.

Le *m-bromoisopropylbenzène* (*m*-bromocumène) se présente sous la forme d'un liquide incolore, pour lequel $Eb_{760} = 211°$, $d_4^0 = 1,291$, $d_4^9 = 1,283$, $n_D^9 = 1,5417$.

Il fournit aisément une combinaison organomagnésienne mixte dont les auteurs poursuivent l'étude.

Sur une nouvelle burette automatique.

M. le Dr R. Vaurs présente une burette automatique d'un fonctionnement parfait, qui possède sur les coûteux modèles commerciaux le très grand avantage d'être facile à construire dans n'importe quel laboratoire.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse

SÉANCE DU 5 MARS 1932

Présidence de M. NICLOUX, *Président.*

Renouvellement du Bureau.

Président : MM. NICLOUX.
Vice-Président : P. MONDAIN-MONVAL.
Secrétaire-Trésorier : L. BERGMANN.
Secrétaire : CASSAL.

Sur l'abaissement du point d eutexie glace-nitrate de potassium.

M. H. J. MULLER a continué le travail commencé avec M. E. Cornnc ; il rappelle que les substances organiques ont le même abaissement moléculaire à l'origine (abaissement simple); que les sels neutres ont des abaissements simples, doubles. triples, quadruples. (Ce *Bull.* 1931, t. **49**, p. 1197). Il indique les résultats obtenus pour des sels neutres, des sels acides et des acides.

Sels neutres : IO^3Na double ; CO^3Na^2 triple : PO^4Na^3 quadruples.
Sels acides : $[PO^4H^2]K$ et $[AsO^4H^2]K$ simples.
$[CO^3H]Na$; $]PO^4H^2]Na$ et $[AsO^4H^2]Na$ doubles.
$[PO^4H]Na^2$: $[AsO^4H]Na^2$ et $[P^2O^7H^2]Na^2$ triples.
Acides : NO^3H ; BO^3H^3 et CH^3CO^2H simples ; ClH et IO^3H doubles.

Pour tous les corps précédents les courbes $K = f(\Delta)$ sont des droites ; ce sont au contraire des courbes analogues aux courbes de la cryoscopie dans l'eau pour les corps suivants : SO^4H^2 ; SO^4HNa ; SO^4HK ; PO^4H^3.

Pour SO^4H^2 l'abaissement limite est triple. Pour les bisulfates la courbure s'explique par la présence d'acide libre et les valeurs de l'abaissement limite, double pour le sel de potassium, triple pour le sel de sodium, s'accordent avec une dissociation complète, à la limite, en acide et sel neutre. Pour PO^4H^3, qui se rapproche des non-électrolytes aux concentrations moyennes, l'abaissement limite semble double.

L'acide monochloracétique se rapproche de l'acide acétique mais sa courbe montre un léger relèvement pour les faibles concentrations.

Variation du potentiel d'une électrode à hydrogène, avec la pression, dans le domaine des faibles pressions.

MM. R. ROMANN et WA-PO CHANG exposent les résultats de leurs recherches qui feront l'objet d'une prochaine note au *Bulletin*.

Extinction de la fluorescence des sels d'uranyle sous l'influence de certains ions.

MM. Volmar et Mathis, partant de ce fait que ie nitrate et le sulfate d'uranyle sont fortement fluorescents, tandis que le chlorure ne l'est pas, ont étudié l'influence de divers anions et cations sur la fluorescence des sels d'uranyle.

Ils ont constaté que les cations sont sans influence tandis qu'un certain nombre d'anions· Cl, Br, I, SCN, CrO^4, NO^2, S^2O^3, AsO^3, MnO^4, $Fe(CN)^6$ ont la propriété de supprimer, même à des doses très faibles, la fluorescence du nitrate ou du sulfate d'uranyle et se comportent comme de véritables antifluorescents.

Ils ont déterminé ensuite pour les divers ions actifs la quantité minima nécessaire pour éteindre la fluorescence d'un réactif fluorescent renfermant 6 g. de nitrate d'uranyle, 15 cm^3 d'acide sulfurique à 1/10 et 150 cm^3 d'eau distillée.

La température, le p_H du milieu, la concentration du réactif en sel d'uranyle, la nature du cation lié à l'anion essayé sont absolument sans influence sur les chiffres trouvés qui sont caractéristiques de l'anion et ne semblent dépendre, dans une certaine mesure que de sa dilution. L'addition à la solution employée d'un sel renfermant le même cation, uni à un anion inactif augmente la sensibilité du virage sans changer le résultat obtenu.

Les auteurs se proposent d'étudier pour les anions actifs les plus importants la variation avec la concentration de la quantité de chaque ion nécessaire pour éteindre la fluorescence d'une quantité donnée du réactif, et d'utiliser les courbes ainsi obtenues pour réaliser une méthode de dosage extrêmement sensible et précise.

Sur un antimoniomalate de sodium cristallisé.

MM. Volmar et Betz continuant leurs recherches sur la constitution des émétiques, ont préparé à l'état cristallisé un antimoniomalate de sodium répondant à la formule $C^{24}H^{29}O^{13},Na^4Sb^3,5H^2O$ et se rapprochant des malates d'antimoine et de potassium, d'antimoine et d'ammonium déjà signalés par Henderson et Prentice (*Chem. Soc.*, 1896 et 1897).

Ils ont étudié, comme dans le cas des antimoniolactates :

1° Les conditions de fixation, en fonction du temps, de l'acide antimonieux sur un mélange de malate acide de sodium et d'acide malique; la courbe obtenue, asymptotique à l'axe des temps est tout à fait analogue à une courbe d'éthérification ;

2° L'influence sur la fixation de l'acide antimonieux des proportions d'acide libre et de sel alcalin en présence, les courbes obtenues présentent un maximum très net pour un mélange de 2 molécules de malate acide de sodium et une molécule d'acide malique libre. Ni l'acide libre seul, ni le sel alcalin ne fixent pratiquement d'acide antimonieux ; la présence des deux est nécessaire à la réaction.

Ces résultats impliquent pour l'antimoniomalate une molécule beaucoup plus compliquée que celle de l'antimoniolactate.

Le composé obtenu se présente sous la forme d'aiguilles cristallines insolubles dans les dissolvants organiques mais facilement solubles dans l'eau froide; cette solution s'hydrolyse lentement à froid, rapidement à chaud, avec mise en liberté d'acide antimonieux. Elle est fortement dextrogyre. $\alpha_D = +83°,4$, tandis que l'acide malique et le malate dont nous étions partis étaient tous les deux lévogyres.

Action de l'hydrogène sur le calcium à haute température.

M. P. Remy-Genneté expose ce qui suit :

Dans une précédente communication (ce *Bull.*, 1932, t. **51**, p. 43), l'auteur a indiqué que le calcium réagit *vivement* avec l'hydrogène à la température ordinaire (aux environs de 20°) à condition que le métal employé soit du calcium pur et redistillé, soumis *in situ* à l'action de l'hydrogène c'est-à-dire sur le réfrigérant même où il a été condensé sans que l'appareil ait été ouvert. En réalité, l'absorption de l'hydrogène par le calcium avait été signalée dès 1916 par Sieverts (*Zeit. Elektroch.*, 1916, t. **22**, p. 16) mais il s'agissait seulement de quelques échantillons ou de préparations spéciales. L'auteur insiste sur l'intensité et la rapidité du phénomène à son début quand on opère avec du calcium redistillé comme il a été précisé plus haut.

Il a semblé intéressant à l'auteur de chercher si, dans les mêmes conditions, il y a déjà réaction à température plus basse, notamment aux environs de — 80°. L'appareil à distillation est, dans ce but, plongé dans un mélange neige carbonique-acétone; le réfrigérant sur lequel est condensé le calcium est refroidi intérieurement par introduction continuelle du même mélange; l'hydrogène, préalablement refroidi également par passage lent dans un condenseur à — 80°, est introduit dans l'appareil. L'absorption, si elle n'est pas vive comme à 20°, est néanmoins réelle. Pour un appareil de 855 cm³, la pression qui était au début de 158 mm. d'hydrogène tombe en 6 heures à 142 mm. Le calcium réagit donc effectivement sur l'hydrogène dès une température voisine de — 80°.

Action de l'hydrogène sur le strontium à la température ordinaire.

M. P. Remy-Genneté a également étudié l'action de l'hydrogène sur le strontium à la température ordinaire (environs de 20°).

Dans une première expérience, un morceau de strontium propre, pur et redistillé préalablement mais extrait au moment de l'expérience d'un flacon émeri où il était conservé n'a donné lieu, à la température ordinaire, à aucune absorption notable après 35 jours de contact.

Un autre échantillon provenant du même flacon mais redistillé au *moment* de l'expérience et soumis à l'action de l'hydrogène dans l'appareil même de distillation a montré vis-à-vis de ce gaz une

réactivité du même ordre que celle du calcium. Instantanément, en effet, il y a une absorption correspondant à 59 0/0 de la réaction théorique ($Sr + H^2 = SrH^2$), puis plus lentement le strontium absorbe encore en une durée totale de un mois et demi 10 0/0. L'expérience n'a pas été continuée plus longtemps, l'absorption devenant très lente.

Le phénomène est donc tout à fait analogue à celui constaté pour le calcium (ce *Bull.*, 1932, t. **51**, p. 44).

Solubilité des gaz atmosphériques dans les huiles minérales.

M. Henri Weiss expose ce qui suit (1) :

Notre attention a été attirée sur ce sujet au cours d'une étude sur l'altération des huiles isolantes par oxydation à des températures voisines de 100°. Il semblait important de savoir si la différence d'altérabilité trouvée entre les huiles pouvait être partiellement attribuée à la différence de solubilité de l'oxygène. Un travail fut entrepris dans ce sens par Vellinger et Verdier (*Ann. de l'Office National des CombustiblesLiquides* 1932) ; ces auteurs déterminèrent la solubilité de l'oxygène dans une série d'huiles préparées à partir de 4 bruts différents par 3 raffinages successifs (soit 12 échantillons). Les conclusions de ce travail furent ;

1° Pour saturer d'oxygène une huile préalablement privée d'air dissous, il ne snffit pas de faire barbotter le gaz même pendant un temps prolongé ; il faut produire une violente agitation ;

2° Quelle que soit leur origine ou leur degré de raffinage les huiles incolores utilisées dans les transformateurs dissolvent sous la pression atmosphérique 13 0/0 environ en volume d'oxygène;

3° Cette mesure est parfois délicate à faire à cause de la rapide combinaison de certaines huiles avec l'oxygène, à la température ordinaire, surtout en présence d'une lumière du jour même modérée. Il est difficile de s'assurer que l'extraction du gaz dissous a été complète, ce qui rend difficile de suivre avec précision la vitesse de cette combinaison.

Le travail a été repris par nous en utilisant l'air au lieu de l'oxygène pur. L'azote sert alors de témoin pour suivre la proportion d'oxygène progressivement combinée à l'huile.

Le mode opératoire consiste à saturer d'air l'huile à essayer, puis à la mettre dans des petits flacons bouchés émeri de 100 cm^3 complètement remplis et que l'on conserve pendant un temps et dans des conditions déterminées. On extrait ensuite les gaz dissous au moyen d'une trompe à mercure; ces gaz sont analysés par la méthode classique à l'hydrosulfite.

En moyenne, la teneur en oxygène des gaz extraits d'une huile récemment saturée d'air est de 30 à 32 0/0.

Après 24 heures d'exposition à la lumière d'une fenêtre située au nord, cette teneur en oxygène des gaz extraits tombe à des pro-

(1) Dans cette note le terme « gaz atmosphériques » désigne l'oxygène et l'azote par opposition aux hydrocarbures gazeux

portions comprises entre 10 et 4 0/0 pour devenir rapidement mesurables par des expositions plus longues.

Après un mois de conservation à l'obscurité dans des flacons identiques, cette teneur en oxygène s'est abaissée seulement jusqu'à des valeurs comprises entre 25 et 28 0/0.

Ce premier stade de la combinaison de l'oxygène aux hydrocarbures semble être très complexe et sensible à des actions très délicates à préciser.

Relations existant entr la viscosité et la constitution des carbures à poids moléculaires élevés (II).

M. Hugel expose ce qui suit :

Dans une communication antérieure (*Chimie et Industrie*, 1931, des règles qualitatives ont été déduites de l'examen d'une série d'huiles de synthèse et qui établissent les relations entre la viscosité et la constitution structurelle de ces substances.

Il y a été démontré notamment que la cyclisation entraîne une forte augmentation de la viscosité. D'autres modifications structurelles comme la ramification, la non-saturation, ont une influence prononcée au voisinage de cycles seulement.

Il n'est pas douteux que le frottement interne de substances liquides dépend de l'action mutuelle des molécules entre elles et que cette action intramoléculaire n'est que l'expression des particularités individuelles des molécules.

Ainsi se justifient les recherches que nous avions entreprises précédemment.

Il importe cependant de mettre la viscosité en relation avec d'autres propriétés cohésives des molécules.

Dans cette deuxième communication on a rendu attentif à la difficulté de cristallisation des carbures hydroaromatiques qui restent facilement à l'état surfondu. La chute brusque de la viscosité de ces substances avec la température pourrait être due à un état vitreux.

Sur les catalyseurs au nickel.

M. A. Maillard communique ce qui suit:

De l'oxyde de nickel porté sur pierre ponce a été réduit dans différentes conditions et l'activité du produit obtenu examiné au point de vue hydrogénation du naphtalène et de la tétraline et déshydrogénation de la décaline et de la tétraline.

La réduction complète est extrêmement difficile, elle n'est pas effectuée après passage d'un courant d'hydrogène pendant 48 heures à 350°.

Pour obtenir une réduction très poussée il faut faire alterner un chauffage prolongé dans une atmosphère d'hydrogène avec de courtes périodes de vide. Le nickel devient alors beaucoup moins actif ; la vitesse de déshydrogénation de la décaline à 160° en présence d'un tel catalyseur n'est plus que le 1/10 de celle constatée

en présence de nickel réduit simplement par un courant d'hydrogène, contenant encore beaucoup d'oxyde. Le naphtalène ne s'hydrogène plus à température ordinaire en présence d'un nickel très réduit, elle le fait au contraire très régulièrement et très vite si on met ce catalyseur en contact avec l'air pendant une fraction de minute.

Dans le cas particulier envisagé, le nickel n'est bon catalyseur que s'il n'est pas complètement exempt d'oxyde.

Au point de vue température de réduction le nickel obtenu à *280°* est très actif, mais conduit souvent à des réactions parasites de décomposition thermique, avec formation de méthane.

La température de *350°* conduit à un produit tout aussi actif, ne présentant pas cet inconvénient à un degré aussi élevé; au contraire les catalyseurs obtenus à *400* et *450°* sont bien moins actifs, ils ne produisent plus la déshydrogénation de la décalIne à 140°.

Appareil pour la distillation des huiles minérales dans le vide cathodique.

MM. Louis et Penhoat ont été amenés à modifier l'appareil présenté par MM. Weiss, Dotta et Vellinger (18 déc. 1926). Grâce à certaines dispositions le montage se fait en quelques minutes.

Après un dégazage très soigné, l'huile est distillée dans un ballon de forme ellipsoïdale, sans barbotage d'hydrogène. Les fractions sont recueillies dans dix tubes placés dans un distributeur très robuste. On note les températures de passage de volumes égaux et on établit une courbe de distillation caractéristique de l'huile.

L'appareil peut servir également à la distillation de liquides organiques se décomposant sous pression atmosphérique.

Sur le mécanisme de l'altération des huiles minérales à température peu élevée.

M. T. Solomon expose ce qui suit :

Dans des publications antérieures, l'auteur a exposé les premiers résultats obtenus au cours de ses recherches sur le mécanisme de l'altération des huiles minérales à température peu élevée, qui avaient abouti à l'institution de l'essai d'altération artificielle H. Weiss et T. Salomon pour évaluer la tendance du dépôt des huiles minérales.

Ces premiers résultats avaient amené l'auteur à supposer que l'altération est un phénomène sélectif: les différents constituants de l'huile forment des agrégats moléculaires qui s'altèrent successivement suivant leur stabilité initiale plus ou moins grande.

En poursuivant ses recherches, l'auteur a pu réunir de nouveaux faits expérimentaux en faveur de cette hypothèse de travail qui confirment les conclusions qui se dégagent logiquement de l'application de cette thèse. Grâce à cette hypothèse, on peut expliquer les états de sensibilité et d'insensibilité apparente dans l'altération des huiles. Une huile se trouve à l'état d'insensibilité apparente, si

l'altération d'un nouvel agrégat moléculaire commence après la fin de l'altération du premier agrégat moléculaire. L'huile se trouve par contre à l'état de sensibilité si ce phénomène se déclare déjà pendant l'altération du premier agrégat moléculaire.

Il a été ainsi possible, par l'étude d'huiles minérales après des durées de service croissantes, de saisir le passage d'un état à l'autre et d'obtenir des résultats expérimentaux conformes à la théorie.

La thèse de l'altération sélective s'est aussi trouvée confirmée par l'étude des courbes de dépôt d'huiles déjà altérées en service. Ces courbes, évoluant suivant une fonction linéaire se distinguent entre elles non seulement par leur valeur initiale (quantité de dépôt à froid), mais aussi par leur coefficient d'accroissement. Les résultats obtenus jusqu'à présent semblent démontrer que le changement du coefficient d'accroissement est dû à l'apparition d'autres dépôts de constitution différente qui résultent de l'altération de nouveaux agrégats moléculaires. Les recherches à ce sujet continuent.

La poursuite de ces recherches permettra peut-être de jeter plus de lumière sur la constitution très complexe des différents constituants des huiles minérales.

Four pour l'obtention rapide des cendres de farines et de houilles.

MM. R. Guillemet et C. Schell présentent un four permettant d'obtenir en quelques minutes les cendres de 1 à 2 g. d'une substance solide comme farine, houille, etc.

L'incinération de la substance se fait sous faible épaisseur dans une nacelle de platine au contact de l'oxygène humide ; le four est coudé de telle façon que le courant d'oxygène arrive perpendiculairement au plan incliné sur lequel repose la nacelle, ce qui assure le renouvellement continuel des gaz et par suite un constant excès de comburant au contact de la substance qui brûle.

Le four est chauffé par une résistance électrique constituée par $3^m,50$ de fil de nichrome de 1 mm. de diamètre ; le courant est fourni par un transformateur donnant au secondaire 10, 20, 30 et 40 volts et permettant 10 ampères. La température, de 600-700° au moment où l'on introduit la nacelle contenant la substance, est portée alors rapidement à 900-1000° ; en 7 ou 8 minutes au maximum, l'incinération est terminée.

Les pesées se font à la balance ordinaire ou à la microbalance suivant que le poids présumé des cendres est supérieur ou inférieur à 60-70 milligrammes.

Le fait que le courant d'oxygène arrive perpendiculairement à la nacelle exclut toute perte de substance par entraînement de particules légères. Même à cette température élevée, la très brève durée de chauffe ne provoque pas de pertes appréciables en sels minéraux volatils dont les cendres de farines et de houilles ne renferment d'ailleurs que de très faibles quantités.

SÉANCE DU 9 MARS 1932.

Présidence de M. MONDAIN-MONVAL, *Vice-Président.*

La détonation des explosifs solides.

M. Paul LAFFITTE expose la question dans une très intéressante conférence illustrée de belles projections photographiques.

Action du bisulfite de sodium sur les dérivés du 1-nitro-2-naphtol.

MM. M. BATTEGAY et E. RIESZ exposent les résultats des recherches faites à ce sujet. Un mémoire paraîtra prochainement au *Bulletin.*

Sur les anthraquinonylguanidines.

M. M. BATTEGAY en son nom et en celui de M. H. SILBERMANN expose ce qui suit :

L'étude sur les anthraquinonyluréthanes, urées et semicarbazides (1) étendue aux anthraquinonylguanidines a posé le problème de la préparation de ces dernières. Les auteurs ont envisagé, à cet égard, l'action de la cyanamide sur les aminoanthraquinones qui correspond au mode d'obtention général des arylguanidines quoique ce mode ait, dans le cas qui les intéresse, fait autrefois l'objet d'essais infructueuxde la part de Fr. Arndt et Rosenau (2). Les difficultés ont pu être surmontées en opérant à des températures poussées jusqu'à 150°, en milieu anhydre, avec le dichlorhydrate de la cyanamide qui supporte ces températures à l'encontre de la cyanamide libre ou de son soi-disant monochlorhydrate (3).

Sur le sulfate de méthylène. II.

M. J. LICHTENBERGER expose ce qui suit :

Le sulfate de méthylène (CH^2SO^4) est susceptible de se fixer sur certaines amines tertiaires, en donnant des combinaisons présentant les caractères de sels d'ammonium quaternaires. Cette constatation, faite récemment par l'auteur, se trouvant antériorisée par une publication récente de W. Baker et F. Field (*Chem. Soc.*, janvier 1932, p. 86), celui-ci donne dès à présent un résumé de ses observations qui se confondent partiellement avec celles décrites par les chercheurs anglais.

CH^2SO^4 fraîchement recristallisé et ajouté peu à peu à un excès de pyridine anhydre et pure, se transforme quantitativement, sous

(1) M BATTEGAY et J. BERNHARDT, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 32, p. 1510. — M. BATTEGAY et P. DASSIGNY, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, t. 35, p. 211.

(2) *D. ch. G.*, 1917, t. 50, p. 1250.

(3) *C. R.*, 1932, t. 194, p. 380.

agitation et avec échauffement notable, en une masse cristalline brute qui, privée de l'excès de pyridine par lavage répété à l'éther et analysée, correspond très sensiblement à la formule $C^5H^5N.CH^2SO^4$; le produit, peu soluble dans l'eau froide, recristallise aisément de l'eau bouillante en belles aiguilles prismatiques, de goût amer, fondant vers 225-230° avec brusque évolution gazeuse (P. F. très variable selon condition de chauffe); elle correspond alors exactement à la formule ci-dessus (dosage de C, H, N, S); la recristallisation dans l'eau chaude entraîne une perte d'environ 50 0/0 due à une hydrolyse partielle qui régénère C^5H^5N, CH^2O et SO^4H^2.

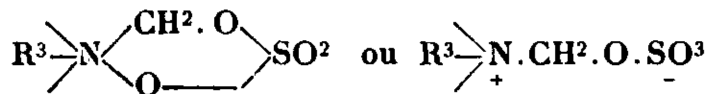
Dans des conditions identiques, en remplaçant C^5H^5N par la diméthylaniline anhydre et pure, on obtient la substance $C^6H^5.N(CH^3)^2.CH^2SO^4$ en fines aiguilles prismatiques fondant avec déc. vers 165-170°, plus aisément hydrolysable par l'eau que le dérivé pyridique.

Ces deux dérivés sont certainement identiques à ceux décrits par Baker et Field, mais obtenus par eux dans des conditions un peu différentes (action de CH^2SO^4 sur la pyridine en sol. aqueuse ou la diméthylaniline en sol. acétonique avec rendements respectifs de 55 et 30 0/0); ces auteurs ont également préparé le dérivé quinoléique $C^9H^7N.CH^2SO^4$.

L'hexamétbylènetétramine en sol. chloroformique, traitée par une quantité équimoléculaire de CH^2SO^4 en sol. acétonique donne de façon presque quantitative un épais précipité amorphe correspondant sensiblement à la formule $(CH^2)^6N^4.CH^2SO^4$; sa purification n'a pu être effectuée que par lavages répétés au chloroforme, dans une atmosphère absolument sèche et élimination du solvant sous vide ; il est, en effet, d'une hygroscopicité telle que les moindres traces d'humidité le transforment rapidement en une masse pâteuse où l'on ne retrouve que les produits d'hydrolyse, CH^2O, $SO^{4''}$, $NH^{4\cdot}$.

Enfin, CH^2SO^4 agité avec un excès de tripropylamine, se transforme lentement, sans échauffement notable, en une masse floconneuse amorphe ayant les apparences d'une combinaison d'addition, mais trop instable pour que les tentatives d'isolement aient jusqu'ici permis d'en retirer autre chose que des produits de destruction.

L'ensemble de ces faits montre que l'on est ici en présence d'un type nouveau de sels d'ammonium quaternaires que l'on peut formuler :



ces substances présentent des analogies avec les sels d'ammonium quaternaires que forment le sulfate diméthylique et les amines tertiaires. Leur stabilité est assez variable puisque les dérivés de pyridine et diméthylaniline sont stables à l'air ambiant, ou en solution froide ou tiède (pas de réaction de $SO^{4''}$ libre, qui n'apparaît qu'après une courte chauffe), que le dérivé d'hexaméthylènetétramine n'existe qu'en milieu strictement anhydre et que le dérivé de propylamine est encore d'une individualité douteuse.

Recherches sur les chlorurations.

MM. A. Perret, R. Perrot et P. Kormann ont observé les faits suivants :

a) Sous l'action d'un courant de vapeur de tétrachlorure de carbone, il se produit vers 750° un remplacement graduel du fluor dans le fluorure de calcium par le chlore et l'apparition de dérivés fluorochlorés du carbone.

b) Dans ces mêmes conditions, le phosphate tricalcique cède du phosphore sous forme d'oxychlorure et de pentachlorure.

c) Le sulfure de carbone conduit, d'autre part, aux chlorures de soufre, tétrachlorétbylène et à de petites quantités de perchlorméthylmercaptan et de thiophosgène.

d) Le mélange de vapeurs de tétrachlorure de carbone et d'ammoniac exposé peu de temps à cette température conduit au chlorure de cyanogène.

Transformations des cyanures et ferrocyanures d'éléments bivalents sous l'action de la température.

M. A. Perret en son nom et au nom de MM. M. Gottesdiener et R. Perrot expose ce qui suit :

Les ferrocyanures alcalino-terreux présentent sous l'action de la température une dégradation uniforme conduisant à la cyanamide correspondante, qui, sous l'action du fer ou du carbure de fer formé par décomposition du cyanure ferreux, se transforme plus ou moins rapidement en nitrure. La transformation spontanée du cyanure alcalinoterreux en cyanamide aux températures comprises entre 400 et 800° est une propriété présentée également par le lithium.

Les cyanures ou ferrocyanures des éléments Zn, Cd et Hg ne conduisent pas à la cyanamide mais à la forme élémentaire des composants accompagnée de paracyanogène et cyanogène.

Sur le cyanure de lithium.

MM. A. Perret et R. Perrot ont obtenu ce composé à l'état pratiquement pur par attaque du lithium par l'acide cyanhydrique anhydre mélangé de son volume de benzène. C'est un sel blanc, très soluble dans l'eau, très hygroscopique et fondant au tube de Thiele pour une teneur de 99 0/0 à 160° C. C'est sans doute une configuration métastable dans le système Li-C-N car, par chauffage en présence d'un contact tel que le fer métallique, on observe sa transformation intégrale en cyanamide et carbone déjà vers 400°.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux

SÉANCE INAUGURALE DU 10 MARS 1932

Présidence de M. G. DUPONT, *Président.*

Dosage de petites quantités de cuivre contenues dans les eaux de source.

M. GOLSE expose ce qui suit :

Utilisant une méthode volumétrique de microdosage de cuivre basée sur sa transformation en sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine, qui doit paraître dans le *Bulletin de la Société chimique*, M. Golse a dosé ce métal dans le résidu provenant de la distillation de 45 litres d'eau de source. La concentration en cuivre, rapportée à 1 litre d'eau a été trouvée égale à $0^{mgr},0069$.

Ce résultat concorde avec celui donné par un procédé colorimétrique basé sur la même réaction et dont l'application n'exige pas plus de 5 litres comme prise d'essai. Ce procédé indique pour la même eau une teneur en cuivre de $0^{mgr},0065$ par litre.

Les concentrations trouvées dans les eaux de trois autres sources sont par litre de $0^{mgr},005$, $0^{mgr},0075$ et $0^{mgr},0085$.

Les eaux analysées ont été prélevées à l'émergence des sources, en dehors, par conséquent de toute canalisation métallique. Les causes d'introduction accidentelles de cuivre au cours des opérations analytiques ont été évitées par l'emploi d'appareils de chauffage desquels le cuivre est exclu, ainsi que de réactifs exempts de toute trace de ce métal.

Effet Raman dans les composés terpéniques.
II. *Sur quelques terpènes monocycliques.*

M. DUPONT, en son nom et en celui de MM. DAURE et LÉVY, expose la suite des recherches entreprises sur l'étude de l'effet Raman dans la série terpénique.

Les auteurs ont étendu le catalogue des spectres Raman, des terpènes au cymène et à quelques terpènes monocycliques, ainsi qu'à leurs produits d'hydrogénation : limonène, carvomenthène, menthane, sylvestrène, Δ^1-menthène, α-phellandrène.

Dans le courant de leur étude, les auteurs montrent par quelques exemples le secours que cette méthode nouvelle d'investigation peut apporter au chimiste pour la détermination de la composition de quelques mélanges terpéniques, composition que les méthodes chimiques paraissent souvent incapables de résoudre. C'est ainsi qu'ils ont pu constater que la méthode d'hydrogénation de Sabatier (nickel réduit) appliquée au limonène ou au carvomenthène, donne un menthane toujours souillé de traces notables de cymène, même

lorsque l'hydrogénation est conduite à très basse température. Les auteurs ont pu également montrer par cette méthode que l'α-phellandrène de l'essence d'Okoumé ne contient certainement que très peu de β-phellandrène, mais en revanche est assez fortement souillée de cymène. Ils ont enfin observé que l'hydrogénation par le noir de platine de l'α-phellandrène conduit au carvomenthène.

Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Préparation des éthers-oxydes mixtes.

MM. Truchet et Graves ont modifié la méthode classique de préparation des éthers mixtes R–O–R′ (action d'un iodure alcoolique sur un alcool sodé) en remplaçant les iodures par les éthers de l'acide benzènesulfonique. La réaction est plus facile avec ces derniers corps : elle commence dès la température ordinaire, et est achevée en 2 heures à 80°. Les rendements sont de l'ordre de 55 à 60 0/0, c'est-à-dire supérieurs à ceux que l'on obtient avec les iodures.

De plus les sulfonates ne réagissent pas sur le sodium dans les conditions où l'on opère, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un alcooiate exempt de métal; leur point d'ébullition est très supérieur à celui des éthers qui se forment, d'où simplification des distillations ; enfin les éthers d'alcools primaires sont faciles à préparer et reviennent moins cher que les iodures correspondants.

Sur une synthèse de carbures benzéniques.

M. A. Kirrmann expose quelques résultats sur une synthèse de carbures benzéniques par l'action des alcools sur le benzène en présence d'acide sulfurique à froid. Cette réaction, découverte par Verley, a été reprise récemment par H. Meyer et Bernhauer. Elle donne par exemple très facilement du cumène. L'auteur a obtenu avec un rendement excellent (plus de deux fois le poids de benzène utilisé) un triisopropylbenzène cristallisé, isolable par simple filtration et pur après une seule recristallisation (F. 118°). Corps très facilement sublimable, bouillant à 133° sous 17 mm., donnant un bromure $C^{15}H^{22}Br^{2}$ (F. 84°), un acide sulfonique $C^{15}H^{23}SO^{3}H,H^{2}O$ (F. 159°).

Le même produit s'obtient avec les éthers-oxydes contenant un groupe isopropyle (éther symétrique, oxyde propyle-isopropyle, butyle-isopropyle). Ces mêmes oxydes subissent par $SO^{4}H^{2}$ concentré seul une hydrolyse avec une vitesse faible, mais pratiquement égale. Les éthers biprimaires par contre (oxyde de propyle et oxyde d'éthyle) ne sont pas attaqués par $SO^{4}H^{2}$ à froid et ne réagissent pas sur le benzène.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 MARS 1932.

Présidence de M. JUILLARD, *Président.*

Analyse conductimétrique et électrométrique des mélanges d'hydrate et de carbonate alcalins.

MM. AUMÉRAS et MARCON exposent le résultat de leurs recherches relatives à l'analyse conductimétrique et électrométrique des mélanges d'hydrate et de carbonate de sodium. En opérant à diverses concentrations, les auteurs ont déterminé les conditions optima de dosage par l'une ou l'autre de ces deux méthodes.

La méthode conductimétrique fournit d'intéressants résultats dans le cas des solutions diluées, elle permet de mettre en évidence les points de neutralisation de la soude, du carbonate et du bicarbonate de sodium. Les auteurs ont observé l'influence de l'hydrolyse du carbonate neutre et de l'anhydride carbonique dissous. Ces observations donnent le principe d'une méthode de dosage de faibles quantités de gaz carbonique dissous dans l'eau ou dans un autre liquide. Les valeurs trouvées par d'autres auteurs pour les variations de la mobilité des ions et du degré de dissociation avec la concentration expliquent les changements d'allure des courbes.

La méthode électrométrique est surtout applicable aux solutions de concentrations supérieures à $n/100$; généralement la précision obtenue est plus faible que celle fournie par la méthode conductimétrique. La mesure des variations du p_H de la solution analysée montre l'insuffisance de l'emploi des indicateurs colorés pour ces dosages. Les diagrammes obtenus permettent d'établir une relation entre les constantes de dissociation du carbonate et du bicarbonate et le rapport de lenrs degrés de dissociation électrolytique.

Pouvoir inducteur spécifique des solutions colloïdales.

MM. NANTY et VALET ont déterminé le pouvoir inducteur spécilque (P. I. S) de solutions colloïdales de colorants.

Les mesures ont été faites par la méthode connue du pont de Wheatstone dont les branches sont constituées par 4 condensateurs variables. Une résistance variable, sans self ni capacité, équilibre la conductibilité de la solution étudiée. Pour déterminer l'équilibre du pont il a été employé un voltmètre amplificateur thermoionique branché à la place d'un ticker ou d'un téléphone.

La différence de potentiel du pont est appliquée entre grille et filament d'une lampe détectrice à écran, suivie d'une amplificatrice B. F. à forte pente. Le courant plaque de la lampe B. F. est donné par un milliampèremètre très sensible. Afin d'augmenter le rapport $\Delta i/i$, on a

diminué i en le compensant partiellement par un courant inverse fourni par un accumulateur.

Le P. I. S. est donne par la formule : $\mu_x = (\mu_1 - 1)\dfrac{C_x - C_0}{C_1 - C_0} + 1$

μ_x = P. I. S. de la solution étudiée; μ_1 = P. I. S. du liq. étalon; C_x = capacité de la cellule de mesure, remplie de la sol. étudiée; C_1 = capacité de la cellule de mesure remplie du liq. étalon; C_0 = capacité de la cellule pleine d'air.

Les auteurs ont ainsi étudié le P. I. S. de différents colorants colloïdaux, en solution aqueuse étendue et de concentrations diverses, parmi lesquels le rouge Congo, le bleu de méthylène, le violet de méthyle, le bleu Diamine, le noir Diamine, la chrysoïdine, le diméthylamidoazobenzol, le rouge Cibacet et l'orangé Cibacet.

En adoptant comme P. I. S. de l'eau : 81, le rouge Congo, pour des concentrations croissantes, indique μ_x = 146; 190; 286; c'est-à-dire un P. I. S. très supérieur à celui de l'eau pure.

Des solutions de bleu Diamine, de noir Diamine et de bleu de méthylène présentent respectivement un P. I. S. de 145, 190, 86.

Les autres colorants étudiés n'ont pas un P. I. S. différent de celui de l'eau pure.

Evolution et floculation des solutions de chlorure stannique et de chlorure titanique.

MM. L. Meunier, P. Sisley et F. Genin exposent les résultats de leurs expériences sur l'évolution et la floculation des solutions de chlorure stannique et de chlorure titanique.

La polymérisation des solutions limpides est mise en évidence en étudiant la floculation par les électrolytes, celle des solutions étendues, par floculation spontanée et centrifugation.

De l'examen des courbes obtenues, il résulte que la floculation des solutions de chlorure titanique se manifeste d'une manière toute différente de celle des solutions de chlorure stannique.

Les auteurs ont constaté le fait curieux que la présence de chlorure titaniqne protège considérablement les solutions de chlorure stannique contre la floculation et réciproquement.

Ce fait semble montrer qu'il se forme des composés solubles et non polymérisables entre l'acide titanique fraîchement précipité et les produits d'hydrolyse qui prennent naissance dans la solution de chlorure stannique. Ces composés peuvent être des stannates ou des chlorostannates non polymérisables.

Hydrates et sulfures stanniques.

MM. P. Sisley et L. Meunier, dans une étude sur les hydrates et sulfures stanniques qui paraîtra dans le *Bulletin*, exposent l'état actuel de nos connaissances sur la constitution des hydrates stanniques et décrivent leurs recherches personnelles sur la constitution des sulfures polystanniques. Ces derniers semblent bien être des corps définis correspondant aux hydrates polystanniques dont

ils dérivent, ce qui a permis aux auteurs d'étudier et de suivre, par voie chimique, les phénomènes de polymérisation des sels et hydrates stanniques.

Déshydratation du menthoglycol.

M. DŒUVRE a soumis le menthoglycol à la déshydratation pour essayer d'obtenir le pulégol.

Le menthoglycol, ou *p*-menthanediol-3.8, est préparé par l'action de SO^4H^2, à 5 0/0, sur le *d*-citronnellal; dans cette transformation l'isopulégol ne représente pas un terme intermédiaire : si cet alcool, en effet, est agité avec SO^4H^2 à 5 0/0, pendant 16 heures il ne donne pas de menthoglycol.

La déshydratation a été réalisée de plusieurs manières :

1° Par l'action d'une molécule de Br^3P, dissous dans CCl^4, il se produit principalement un mélange d'hydrocarbures, $C^{10}H^{16}$, *p*-menthadiène Δ-2.4 (8) et Δ-3-8 (9) ; Eb_{740} : 174-176° ; $d_4^{18,7} = 0,843$; $n^C_{18,7} = 1,4811$; $n^D_{18,7} = 1,4852$; $n^F_{18,7} = 1,4960$.

2° Par distillation, en présence d'une trace d'iode, il se forme un mélange d'hydrocarbures $C^{10}H^{16}$ et d'un alcool $C^{10}H^{18}O$; ce dernier est constitué par le *d*-isopulégol, Eb_{10} : 88-90° ; *p* xénylcarbamate, F. 172° ; par ozonisation quantitative il donne 93 0/0 de forme méthylénique.

3° Par chauffage, avec de l'anhydride acétique, à 160°, pendant 16 heures, il prend naissance de l'acétate d'isopulégyle, Eb_{12} : 104-105°, indiquant, par ozonisation 97 0/0 de forme méthylénique.

La déshydratation ménagée du menthoglycol a ainsi conduit, dans les deux derniers cas, non pas au pulégol mais à l'isopulégol.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 32. — Coordination et hexaméthylènetétramine; par A. PERRET, A. GISLON et A. KRAWCZYNSKI.

(10.10.1931.)

Ces recherches ont pour objet l'étude qualitative de l'influence du diamètre des ions de sels métalliques sur la composition de leurs produits d'addition avec l'hexaméthylènetétramine. Les composés isolés constituent probablement des complexes d'intrusion. Leur obtention dépend d'une façon très directe de la valeur du rayon ionique et du volume de l'anion. Ainsi par exemple dans le cas des sels halogénés du calcium. On ne peut pas dépasser la composition : Cl^2Ca. 2 Hexa. 10 H^2O, tandis qu'avec l'iodure on parvient à : I^2Ca. 4 Hexa. 12 H^2O. de même avec le perchlorate, on obtient $(ClO^4)^2Ca$. 4 Hexa. 12 H^2O. Ces mêmes anions conduisent dans le cas du baryum tout au plus au type : $(hal)^2Me$. 2 Hexa. 10 H^2O.

Dans la série des alcalins c'est le lithium qui se prête le mieux à leur obtention, mais avec les cations de métaux lourds le champ superficiel atteint une intensité telle que la formation de ces produits d'addition est gênée soit par formation d'autocomplexes soit par suite de l'hydrolyse provenant de la dislocation qu'il exerce sur la molécule H^2O.

Il a été possible d'isoler un certain nombre de combinaisons nouvelles complétant parfois des lacunes de séries déjà décrites.

Plusieurs centaines de combinaisons de l'hexaméthylènetétramine avec les sels métalliques ont déjà fait l'objet de descriptions détaillées. Cependant de cet ensemble de travaux on peut difficilement déduire quels sont les rôles particuliers des composants moléculaires sur la constitution de ces sels. Nous nous sommes proposés d'apporter une contribution expérimentale au problème de la structure des sels complexes sur la base des propriétés dimensionnelles des anions et cations vis-à-vis des molécules susceptibles de s'y additionner. L'hexaméthylènetétramine par son caractère de base très faible, son absence de tension de vapeur, sa grande solubilité dans l'eau et son dosage très simple faisait prévoir l'obtention de nouveaux produits et attendre la possibilité d'observer des régularités de constitutions conformes aux prévisions des théories modernes de la structure des sels complexes.

La première de ces théories qui ait été d'une portée très générale fut énoncée en 1893 par A. Werner (1) mais les connaissances sur les dimensions des ions ont été longtemps si rudimentaires qu'il fut pendant plusieurs dizaines d'années impossible de justifier par une théorie les valeurs numériques fixées par Werner pour l'indice de coordination.

C'est le mérite de Kossel (2) et de ses continuateurs en particulier Magnus (2*bis*) d'avoir donné une solution satisfaisante à cette question bien que d'une application délicate et restreinte. Son grand avantage est de ne faire intervenir que des propriétés moléculaires ou ioniques mesurables, lesquelles soumises aux procédés de calcul usuels de l'électrostatique des interventions ioniques ou dipolaires font prévoir les valeurs probables de l'indice de coordination.

Néanmoins, les paramètres qu'on fait intervenir sont loin de tenir compte de toutes les propriétés conduisant à l'obtention de ces sels. On a considéré jusqu'à maintenant comme facteur principal le rayon ionique et la charge, qui permettent d'exprimer l'intensité du champ superficiel du cation métallique supposé sphérique. D'autre part, on peut admettre qu'en première approximation les dimensions spatiales des molécules soumises au champ électrostatique déterminent dans une mesure très large l'indice de coordination. Ephraïm (3) a fait la constatation que le pouvoir d'addition d'un cation métallique dépendait du volume de l'anion.

(1) A. Werner, *Z. anorg. Chem.*, 1893, t. 3, p. 267.
(2) W. Kossel, *Ann. Physik.*, 1916, (4) t. 49, p. 229.
(2 *bis*) A. Magnus, *Z. anorg. Chem.*, 1922, t. 124, p. 289.
(3) Ephraïm, *D. ch. G.*, 1918, t. 1, p. 644.

Il est naturel ici d'objecter à cette conclusion qu'il est peu vraisemblable de pouvoir considérer cette constatation expérimentale comme un effet spécifique de l'anion, car ces derniers, et principalement dans les exemples de l'auteur, sont très volumineux de sorte que l'intensité du champ superficiel est faible comparée à celle du cation. Par contre l'effet particulier de l'anion est à voir dans une diminution de la sollicitation du cation dont le pouvoir polarisant augmente en même temps que l'espace disponible pour la localisation des molécules polarisées. Cette représentation conduit d'emblée à la condition nécessaire et suffisante à laquelle doit satisfaire une molécule saline pour présenter un indice de coordination élevé, qui est d'être formée d'un cation de petit rayon chargée du plus grand nombre de charges positives accompagnée d'anions de grandes dimensions.

Si à l'heure actuelle il y a encore de grandes incertitudes sur l'interprétation de l'origine du pouvoir ionisant et du pouvoir dissolvant comme le montrent les grandes divergences entre les théories de Bjerrum (4) et de Fredenhagen (5) pour ne nommer que les plus récentes, on peut dire que la question du mécanisme de la formation des sels complexes est plus claire et repose sur des bases solides. En effet, la nature dipolaire de l'eau (6) et de beaucoup de molécules réunies aux sels métalliques par une liaison coordinative est établie en toute certitude en même temps que les mesures des dimensions des ions sont effectuées avec une assez grande précision.

Malgré cela, on doit reconnaître que les théories quantitatives ayant pour objet de prévoir la composition d'un complexe à partir de la connaissance de ces grandeurs ne sont encore que d'une utilité restreinte. Elles sont suffisantes pour prévoir le sens des variations, mais on ne peut avant longtemps résoudre quantitativement ce problème à cause de la nécessité de disposer de données numériques caractérisant la structure intime des molécules dipolaires et des anions.

Depuis que Magnus a publié son mémoire sur la prévision de l'indice de coordination, Huttig et Straubel (8) assignent une valeur à l'indice de coordination dans les séries de sels analogues par des considérations géométriques sur le groupement des molécules reliées par des liaisons de coordination. En outre, F. Garrick (9) en appliquant la méthode électrostatique à l'établissement de la structure des hydrates salins réobtient les résultats contenus dans les mémoires précédents.

Il est cependant important de souligner que l'effet de l'influence électrostatique sur une molécule dipolaire exercée par un cation métallique ne se manifeste pas uniquement par la réalisation de ces configurations stables constituant les sels complexes, mais que

(4) Bjerrum, *D. ch. G.*, 1929, t 62, p. 1091.
(5) Fredenhagen, *Z. physik. Chem.*, 1931, t. 151, p. 321.
(6) Pennycuick, *J. physic.*, *Chem.*, 1928, p. 1681.
(7) V. M. Goldschmidt, *Vid Akad. Sk. Oslo*, 1926, t. 11, p. 1.
(8) Hüttig et Straubel, *Z. anorg. chem.*, 1925, t. 135, p. 142.
(9) Garrick, *Phil. Mag.*, 1930 (7), t. 8, p. 131.

parfois il en résulte des effets chimiques affectant la stabilité de ces molécules. Les travaux de Bronsted (10) et de ses élèves ont en particulier montré l'existence d'un équilibre dans les solutions contenant le cation aquopentamminocobaltique entre la forme normale et la forme bydroxopentammine. A son existence correspond l'apparition d'une acidité mesurable provenant de la dislocation de la molécule H^2O sous l'action polarisante du cation Co^{III}. En outre, Kapustinshy (11) développe la structure et les propriétés d'un certain nombre d'hydrates salins d'une façon fort cohérente au point de vue qualitatif par l'utilisation judicieuse de cet effet de polarisation. Un autre exemple particulièrement important montrant la modification du caractère chimique d'une molécule dipolaire sollicitée par le champ intense d'un cation nous est présenté dans le travail de Grunberg et Faermann (12). Ces auteurs en poursuivant les expériences de Tschugajeff dans la série des ammines du Pt^{IV} ont observé la formation systématique de dérivés *amido* à partir du tribromure de bromopentammine de Pt^{IV}. Cette propriété n'est pas particulière aux amines mais semble s'étendre aux complexes formés avec la méthylamine, l'éthylamine, l'hydroxylamine. Ces particularités singulières ne se rencontrent que dans le cas de cations à forte densité électrique superlicielle et en fait il est bien évident, d'après les représentations régissant ce domaine, que c'est précisément dans ce cas qu'on peut espérer observer des effets de ce genre.

Devant l'ensemble des combinaisons connues on peut n'être pas absolument certains que toutes les molécules saturées fixées par liaison de coordination soient elles-mêmes des dipôles. La mesure systématique des moments électriques moléculaires a été entreprise assez récemment et les connaissances ainsi recueillies tout en étant assez peu étendues sont nettes au point de vue de la présence d'un dipôle dans ces molécules faisant partie de complexes. Nous avons déjà indiqué que le caractère dipolaire de l'eau a été nettement établi. Il en est de même de l'ammoniac (13) et de ses produits de substitution, comme l'a montré Steiger (14) pour ne citer que quelques exemples d'importance générale pour la chimie des complexes, Dans le cas des dérivés méthylés de l'ammoniac le moment électrique a sa valeur minimum pour le dérivé trisubstitué.

Pour le cas particulier de l'hexaméthylènetétramine il n'existe pas de données concernant cette propriété physique mais les très nombreux complexes qu'elle peut former indiquent très vraisemblablement qu'elle se comporte comme une base tertiaire présentant des dipôles. La formule tétraédrique adoptée généralement pour représenter sa constitution laisse indéterminée leur localisation et bien plus, fait supposer que cette base pourrait en être pourvue de plusieurs. On serait ainsi conduit à attribuer à l'hexaméthylène-

(10) Bronstedt et Wolquartz, *Z. Phys. Chem.*, 1928, t. **134**, p 971.
(11) Kapustinsky, *Z. phys. Chem.* (A.), 1929, t. **144**, p. 187.
(12) Grünberg et Faermann, *Z. anorg. Chem.*, 1930, t. **193**, p. 193.
(13) H. E. Watson, *Proc. Roy. Soc.* (A.), 1927, t. **43**, p. 117.
(14) Steiger *Helv. Phys. Acta*, 1930.

tétramine plusieurs valences de coordination, au même titre qu'on en attribue 2 à l'éthylènediamine par exemple.

Les sels complexes que nous avons étudiés ont tous été obtenus en solution aqueuse.

Les produits obtenus par cristallisation consistent généralement en hydrates mixtes, c'est-à-dire des sels contenant de l'eau et de l'hexaméthylènetétramine. On devait en effet s'attendre à obtenir des molécules contenant ces deux constituants, car l'eau a un moment dipolaire plus grand que celui de la base tertiaire utilisée qui, par analogie avec les nombres obtenus par Steiger (14) doit avoir un moment dipolaire petit. Il est vraisemblable d'ailleurs que la formation du complexe ne dépend pas seulement de la valeur du moment dipolaire de la molécule d'addition, mais encore de la modification qu'elle a subie sous l'action du champ électrostatique du cation et peut-être encore même sous celle du champ des molécules d'eau.

D'autre part, quand la molécule saline a une structure appropriée même en milieu aqueux il y a une sélectivité d'action surprenante; le produit de cristallisation peut être exempt d'eau, comme c'est le cas avec quelques sels mercuriques.

En règle générale les deux molécules sollicitées par le cation métallique pour former le complexe se groupent dans un ordre bien déterminé dans lequel l'eau est presque toujours affectée d'un coefficient moléculaire plus grand que l'hexaméthylènetétramine. Le nombre des molécules de la base ainsi fixée varie souvent avec sa concentration dans la solution. Nous n'avons rencontré cependant ni dans nos recherches, ni dans celles des autres auteurs d'exemples de série de substitution graduelle de l'eau de coordination par l'hexaméthylènetétramine comme l'a constaté Pfeiffer (15) avec les naphtalènesulfonates du Ni ou Cu, sous l'action de l'éthylènediamine.

En résumé nous espérions :

1° Réunir un ensemble de faits permettant d'assigner une valeur définie à la coordinence de l'hexaméthylènelétramine par l'isolement des produits contenant le plus grand nombre possible de molécules;

2° Mettre en évidence la variation de la coordinence suivant les valeurs du rayon de cation et dans le cas d'une série de sels d'un même élément sa variation suivant la diminution de sollicitation du cation par la partie négative du sel.

Partie expérimentale. — D'une façon assez générale ces complexes obtenus en solution aqueuse sont formés de gros cristaux, fréquemment même leur forme cristalline est bien accusée ce qui permet d'être sûr de leur homogénéité. Assez souvent à cause de leur solubilité on est obligé de concentrer par évaporation au point d'atteindre la limite de solubilité de l'hexaméthylènetétramine employée en excès; c'est pourquoi avant de procéder à l'analyse nous avons toujours recouru à l'observation au microscope afin de vérifier ainsi qu'il n'y a pas de cristaux hexagonaux d'hexaméthy-

(15) Pfeiffer, *Z. anorg. Chem.*, 1930, t. 192, p. 346.

lènetétramine à côté du produit formé. En solution ces complexes formés par une base à moment dipolaire faible sont dissociés presque complètement, cependant en employant un grand excès de base on stabilise la combinaison en même temps qu'on diminue sa solubilité, mais si on veut essayer de faire une purification du produit isolé par dissolution et cristallisation on ne fait que le dégrader et l'on n'obtient que les formes les moins riches en hexaméthylènetétramine. Pour parvenir systématiquement aux formes les plus riches en hexaméthylènetétramine il était nécessaire de suivre de près la cristallisation par l'observation au microscope des produits apparaissant successivement et d'arrêter la concentration avant d'attendre le commencement de cristallisation de la base.

Dosages. — Dans la plupart des cas l'hexaméthylènetétramine a été dosée par la méthode acidimétrique après son hydrolyse par l'acide sulfurique titré. Dans les cas particuliers des sels, ne permettant pas l'emploi de cette méthode on a procédé au dosage d'azote par combustion d'après Dumas.

Les composants minéraux de la molécule sont dosés par les méthodes classiques, tandis que généralement la teneur en eau a été calculée en complétant à 100 la somme des 0/0 correspondant aux composants minéraux et à la base.

Le dosage direct de l'eau présente des difficultés, car ces hydrates mixtes séchés à l'air sont un peu efflorescents, en outre, une partie de l'eau ne s'en va qu'au moment où l'hexaméthylènetétramine présente elle-même une altération due à la température.

Division de la partie expérimentale. — Nous avons divisé nos recherches en deux groupes correspondant l'un aux cations monovalents et l'autre aux cations bivalents sans que pour celui-ci nous nous soyons attachés spécialement à tenir compte de la série de la classification générale des éléments à laquelle ils appartiennent.

Pour mettre en lumière l'importance du rayon du cation sur la valeur du champ superficiel si on admet que celui-ci est une sphère chargée uniformément, je me permets de rapporter ici les valeurs de la densité électrostatique des différents cations pour les valeurs du rayon extraites, du mémoire de Kapustinsky (11).

Cete densité est exprimée en coulomb.10^{-21}/Å^2 et calculée comme suit :

$$\Delta = \frac{n.96540}{N.4\pi r^2}$$ (où n = valence ; N = nombre d'Avogadro) et conduit aux valeurs obtenues par Kapustinsky :

1°. — *Eléments monovalents.*

	r en Å	Δ. en $\frac{\text{coulomb.}}{\text{Å}^2}$.$10^{-21}$
Li	1,25	8,11
Na	1,45	6,96
K	1,55	5,28

2°. — *Eléments bivalents.*

	r en Å	Δ. en $\frac{\text{coulomb.}}{\text{Å}^2}$.$10^{-21}$
Mg	0,9	31,3
Mn	0,98	26,4

Eléments bivalents (suite).

	r en Å	Δ. en $\frac{\text{coulomb.}}{\text{Å}^2}$.$10^{-21}$
Ca.....	1,25	16,23
Sr	1,42	12,57
Ba.....	1,56	10,42
Ni	0,8	32,7
Zn.....	0,76	43,9
Cu.....	0,65	60,02

L'intensité du champ an voisinage du cation étant fonction de la densité électrostatique, le tableau de ces valeurs caractérise l'aptitude des cations à former des complexes.

§ 1. — *Recherches sur les éléments alcalins.*

D'après la valeur de la densité électrique c'est le lithium qui a les propriétés les plus favorables pour la formation de sels complexes.

En effet si on compare le nombre des cas où Li forme des complexes il a incontestablement une place privilégiée dans cette série des éléments monovalents.

Sels de Lithium. — Calzolari (16) décrit la combinaison ILi.1. Hexaméthylènetétramine.$4H^2O$ obtenue par la cristallisation d'une mol. de base avec un grand excès de sel en solution très concentrée.

Pour obtenir des produits à teneur la plus élevée possible en hexaméthylènetétramine, nous faisons cristalliser la combinaison en présence d'un grand excès d'hexaméthylènetétramine.

Conditions expérimentales. — On mélange ; 2 g. de ILi anhydre dissous dans 3 cm^3 H^2O et 7 g. d'hexaméthylènetétramine dissous dans 15 gr. H^2O.

Rapport moléculaire : ILi : Hexaméthylènetétramine = 1 : 3.

On abandonne dans un dessiccateur. La première cristallisation est formée uniquement d'hexaméthylènetétramine : 96,6 0/0 hexaméthylènetétramine.

La deuxième cristallisation : environ $0^{gr},8$ de matière donne à l'analyse après dessiccation à l'air :

Dosage acidimétrique d'hexaméthylènetétramine. — Subst., $0^{gr},2783$; vol. SO^4H^2 $n/5 = 24^{cm3},97$. Poids d'hexaméthylènetétramine, $0^{gr},1745$; hexaméthylènetétramine 0/0, 62,8.

Dosage Li. - Subst., $0^{gr},2862$. Poids SO^4Li^2, $0^{gr},0227$; ILi 0/0, 1,01. ILi 0/0, 19,4.

Correspondances : 1 ILi; 3,1 hexaméthylènetétramine; 6,8 H^2O, correspondant à 1 ILi; 3 hexaméthylènetétramine; 7 H^2O.

L'emploi d'une forte concentration en hexaméthylènetétramine conduit donc en conformité avec la théorie à l'obtention d'une combinaison plus riche en hexaméthylènetétramine que celle se trouvant déjà décrite.

Chlorure de Li. — Nous n'avons pu relever aucune description de combinaison d'hexaméthylènetétramine avec ce sel. Dans le but de vérifier, si bien qu'on ait affaire ici à un anion moins volumineux que l'anion iodure, l'effet du cation est encore suffisant pour amener la fixation de l'hexaméthylènetétramine nous avons appliqué le même procédé que précédemment.

Par évaporation lente à l'air d'une solution aqueuse contenant au moins 3 mol. d'hexaméthylènetétramine pour 1 mol. ClLi on parvient assez difficilement à isoler un produit cristallisé homogène peu hygroscopique donnant à l'analyse :

(16) Calzolari, *Atti R. Accad. Lincei, Roma,* 1921 (5), t. i, p. 562.

Dosage d'hexaméthylènetétramine. — Subst., $0^{gr},3484$; vol. SO^4H^2 $n/5 = 27^{cm^3},5$; hexaméthylènetétramine 0/0, 55,3.

Dosage Li. — Subst., $0^{gr},2840$. Poids SO^4Li^2, $0^{gr},0600$; ClLi 0/0, 16,6. Soit : 1,01 hexaméthylènetétramine pour 1 ClLi.

Formule : ClLi.1 Hexaméthylènetétramine.4H^2O.

Dans le cas de l'anion chlorure, les propriétés électriques du cation sont modifiées d'une façon considérable, se traduisant par une diminution notable de l'indice de coordination. Il y a lieu ici de rappeler que ce résultat est qualitativement en relation étroite avec ceux auxquels sont parvenus récemment Simon et Glauner (17) dans l'étude des combinaisons des sels halogénés anhydres du Li avec les vapeurs d'amines aliphatiques. Ces auteurs observaient l'indice de coordination le plus élevé dans le cas des bromures, qui ne différait que peu du reste de celui de l'iodure, mais par contre fort différent de celui du chlorure.

Remarque. — Nous avons également fait rentrer l'étude des produits d'addition de l'hexaméthylènetétramine avec les nitrate, sulfate et acétates de Li, mais quelque soin que nous ayons apporté à la conduite des cristallisations il ne fut pas possible de parvenir à des produits de composition homogène. Il semble que dans le cas de ces anions le cation lithium perde son pouvoir de coordination.

Perchlorate de Li. — Le perchlorate de Li a été obtenu par neutralisation d'un poids connu de ClO^4H par du carbonate de lithium. On fait cristalliser la solution formée par 2 g. de ClO^4Li et 10 g. d'hexaméthylènetétramine dans 25 cm^3 H^2O.

Rapport ClO^4Li : Hexaméthylènetétramine = 1 : 4.

Au bout de quelques jours de concentration à la température ordinaire on parvient à une masse cristalline assez abondante et homogène dans laquelle après abandon de quelques heures à l'air, on sépare les parties les plus homogènes.

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., $0^{gr},3480$; vol. SO^4H^2 $n/5 = 29^{cm^3},22$; hexaméthylènetétramine 0/0, 58,80.

Dosage Li. — Subst., $0^{gr},3412$. Poids SO^4Li^2, $0^{gr},0378$; ClO^4Li 0/0, 21,30 correspondant à 1 ClO^4Li; 2,1 hexaméthylènetétramine; 5,5 H^2O, d'où formule ClO^4Li.2Hexaméthylènetétramine.6H^2O.

Sulfocyanure de Lithium. — Les nombreux complexes formés avec les sulfocyanures métalliques conduisent à utiliser les propriétés particulières de cet anion pour l'obtention de sels d'addition avec l'hexaméthylènetétramine. La solution de sulfocyanure de Li a été préparée par dédoublement d'une solution de perchlorate de Li avec du sulfocyanure de potassium.

Par concentration du mélange des deux solutions contenant $1^{gr},8$ de CNSLi et 8 g. d'hexaméthylènetétramine dans 20 cm^3 H^2O.

(Rapport moléculaire CNSLi : hexaméthylènetétramine = 1 : 2), on obtient $1^{gr},3$ d'un produit bien cristallisé qui est analysé après dessiccation à l'air.

Dosage d'hexaméthylènetétramine (combustion). — Subst., $0^{gr},3240$; vol. 0,760 = $71^{cm^3},5$; N 0/0, 27,60.

(17) Simon et Glauner, *Z. anorg. Chem.*, 1930, t. 186, p. 177.

Dosage de Li. — Subst., 0gr,4526; SO^4Li^2, 0gr,0580; Li 0/0 1,57.

Dosage (CNS) (argentométrie). — Subst., 0gr,3043; NO^3Ag $n/10 = 6^{cm3},67$; CNSLi 0/0, 12,7.

Azote correspondant à CNS = 3,08.

Azote correspondant à l'hexaméthylènetétramine, 24,52, d'où hexaméthylènetétramine 0/0, 61,50.

Correspondances : 1 CNSLi; 2,0 hexaméthylènetétramine; 6,1 H^2O.

D'où formule : CNSLi.2,0Hexaméthylènetétramine.6 H^2O.

Nous avons limité nos recherches à ces quatre cas correspondant à des individus chimiques nouveaux.

Sels de sodium et de potassium. — La faible tendance des sels halogénés de ces deux éléments à former des hydrates ou des ammines est bien conforme à la diminution du champ superficiel de ces cations.

Cependant Calzolari (1) a décrit les complexes suivants :

Sels de sodium: CNSNa.Hexaméthylènetétramine-4 H^2O; ClO^4Na-Hexaméthylènetétramine-H^2O.

Dans les sels halogénés c'est l'iodure qui également présente *a priori* la possibilité de former des complexes, car ici on peut espérer mettre en jeu la sollicitation affaiblie du cation par l'anion iodure.

On mélange une solution de 9 g. d'hexaméthylènetétramine dans 12 cm^3 d'eau avec 3 g. de INa dans 5 cm^3 H^2O.

Rapport moléculaire : INa : Hexaméthylènetétramine = 1 : 3).

Par concentration dans le vide on obtient un produit cristallin assez abondant analysé après dessiccation à l'air.

Dosage hexaméthylènetétramine : subst., 0gr,3213 : vol. SO^4H^2 $n/5$ = 17,57; hexaméthylènetétramine 0/0 : 38,30.

Dosage iodure: subst., 0gr,36668 ; NO^3Ag $n/10 = 9^{cm3},9$. Poids. I. 0gr,1255 ; INa 0/0, 40,40.

Correspondances : 1 INa ; 1,01 Hexaméthylènetétramine ; 4,3 H^2O.

Formule : INa.Hexaméthylènetétramine-4.H^2O.

Sels de potassium. — Nous nous sommes bornés à reprendre le cas de l'iodure sans parvenir cependant à un produit d'addition.

Les résultats obtenus avec ces cations monovalents vérifient d'une façon satisfaisante l'hypothèse que nous avions faite au sujet de la relation existant entre les dimensions de l'anion et du cation et la formation du produit d'addition.

Recherches sur les éléments bivalents. Série des éléments alcalino-terreux.

Glucinium. — Parmi tous les éléments chimiques ce cation présente au point de vue de sa densité électrique superficielle la valeur la plus élevée. Le rayon ionique a d'après Goldschmidt (*loc. cit.*) la valeur de 0,34 Å donnant pour la densité la valeur 220.10^{-21} coulomb/Å^2. Fricke, Ruschhaupt et Haverstadt (18) ont décrit un nombre assez grand de combinaisons complexes du chlorure de glucinium, mais toutes obtenues au moyen de solvants exempts d'eau.

(18) Fricke, Ruschhaupt et Haverstadt, *Z. anorg. Chem.*, 1925, t. 146, p. 103.

Plus récemment Cupr et Salansky (19) ont réussi à obtenir des hydrates mixtes d'balogénnres de glucinium avec l'éther.

L'obtention de complexes en solution aqueuse est compliquée par le fait que les seis de glucinium subissent très fortement l'hydrolyse. Par suite des propriétés électrostatiques du cation les dipôles de l'eau sont sollicités avec une intensité telle que la solution aqueuse présente toujours une forte acidité minérale. Friecke et ses collaborateurs sont parvenus en sol. aqueuse à l'obtention de la combinaison $SO^4Gl.C^2H^4(NH^2)^2.SO^4H^2.4H^2O$.

Nous avons fait une série d'essais avec l'hexaméthylènetétramine et SO^4Gl mais à cause de l'acidité d'hydrolyse il a été impossible d'obtenir des produits exempts d'hydroxyde de glucinium.

Pour les autres sels de glucinium les conditions ont été, ainsi que nous l'avions essayé qualitativement, encore plus défavorables. L'action électrostatique de ce cation s'exerçant sur les molécules d'eau en provoque une dislocation si complète que les cations H agissant sur l'hexaméthylènetétramine faisant fonction de tampon amènent l'apparition d'une abondante quantité d'hydroxyde.

Sels de magnésium. — Les combinaisons de sels de magnésium avec l'hexaméthylènetétramine ont été étudiées d'une façon très détaillée par Barbieri et Calzolari (20). Le type de cristallisation est remarquablement uniforme aussi bien pour les sels halogénés que pour plusieurs sels oxygénés et correspond toujours à la formule 1 sel de Mg + 2-Hexaméthylènetétramine + $10H^2O$.

Nous nous sommés attachés spécialement à la recherche des conditions permettant d'obtenir des combinaisons plus riches en hexaméthylènetétramine en augmentant beaucoup sa concentration moléculaire dans l'eau-mère, mais sans résultat même avec l'iodure.

Il y a lieu cependant de noter que SO^4Mg forme également un complexe d'addition du type précédent.

Nous l'avons obtenu dans les conditions suivantes: on mélange $2^{gr},5$ de SO^4Mg et 10 g. d'hexaméthylènetétramine dans 30 cm³ d'eau.

(Rapport moléculaire : SO^4Mg : Hexaméthylènetétramine = 1 : 4).

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., $0^{gr},3932$; vol. SO^4H^2 $n/5 = 27^{cm3},0$; hexaméthylènetétramine 0/0, 48,0.

Dosage (SO^4): subst., $0^{gr},8024$; $0^{gr},3146$; SO^4Mg 0/0, 20,10.

Correspondances : 1 SO^4Mg; 2,06 hexaméthylènetétramine ; 10,6 H^2O.

Formule : $SO^4Mg.2$Hexaméthylènetétramine.$10H^2O$.

Acétate de magnésium. — On fait cristalliser le mélange de deux solutions contenant l'une 2 g. d'acétate de Mg et l'autre 3 g. d'hexaméthylènetétramine dans 5 cm³ d'eau.

Rapport moléculaire : acétate de Mg : hexaméthylènetétramine = 1 : 2.

On parvient par concentration à isoler un produit, qui séché à l'air donne à l'analyse les résultats suivants :

Dosage Mg (SO^4Mg). — Subst., $0^{gr},2365$. Poids SO^4Mg, $0^{gr},0446$; Mg 0/0, 3,90 : Mg acétate 0/0, 23,1.

(19) CUPR et SALANSKY, *Z. anorg. Chem.*, 1928, t. 176, p. 241.
(20) BARBIERI et CALZOLARI, *Atti R. Accad. Lincei. Roma*, 1920 (5), t. 1, p. 161.

Dosage hexaméthylènetétramine (Dumas). — Subst., 0gr,2640; vol. 0°,760; Hg, 38cm3,2; hexaméthylènetétramine 0/0, 45,40.

Correspondances : $1(CH^3CO^2)^2Mg$; 2 Hexaméthylènetétramine ; 10,6 H^2O.

D'où formule : $(CH^3CO^2)^2Mg$.2Hexaméthylènetétramine.10H^2O.

L'anion acétate n'exerce pas dans ce cas d'effet particulier et le produit obtenu a une composition conforme à celle de l'ensemble d'addition du Mg avec l'hexaméthylenetétramine.

Sels de calcium. — L'aptitude des éléments alcalino-terreux à la formation de complexes a fait l'objet d'une publication de Hüttig (21) montrant la variation du pouvoir de fixation de la molécule NH^3 par les sels halogénés de ces éléments. L'expérience montre que c'est l'iodure de baryum qui fixe le nombre le plus grand de molécules de NH^3. On peut dans le cas de ce sel en fixer jusqu'à 10 molécules, tandis que pour les anions chlorure et bromure pour les cations Ca, Sr et Ba, on atteint uniformément le nombre 8.

La question de la préparation des sels complexes d'addition de l'hexaméthylènetétramine sur les sels halogénés alcalino-terreux a fait l'objet d'un travail de Calzolari. Les combinaisons décrites correspondent pour les trois sels halogénés du calcium au symbole général $(Hal)^2Ca$ 2Hexaméthylènetétramine.10H^2O.

Pour le strontium on a sensiblement la même chose, cependant pour l'iodure il y a changement brusque conduisant à l'obtention du sel ; I^2Sr.4Hexaméthylènetétramine.12.H^2O.

Cette augmentation de la teneur en hexaméthylènetétramine est un peu inattendue pour cet élément alors qu'elle eut paru plus vraisemblable pour le calcium et à plus forte raison pour le Mg.

Le cas de l'iodure de baryum ne fait pas l'objet d'une mention spéciale.

Nous nous sommes proposés comme premier point d'examiner successivement chacun de ces sels halogénés au point de vue de la formation de dérivés plus riches en hexaméthylènetétramine par cristallisation en présence d'un grand excès de base.

Nous avons étendu d'abord nos recherches aux cas des chlorures et bromures de ces 3 éléments dont la cristallisation a été effectuée en présence de 1 et de 6 molécules de base. Comme nous n'avons pas réussi à isoler de produits nouveaux, nous passons directement aux résultats obtenus avec les iodures de ces éléments.

Iodure de Ca. — Par cristallisation dans une solution aqueuse ne contenant pas plus de 2 molécules d'hexaméthylènetétramine on obtient uniquement le produit déjà décrit, mais si on opère dans les conditions suivantes : 5 g. I^2Ca. pur anhydre de Haen dissous dans 20 cm³ H^2O sont mélangés à 15 g. d'hexaméthylènetétramine dans 30 cm³ d'eau.

Rapport moléculaire : I^2Ca : hexaméthylènetétramine = 1 : 6.

On abandonne à l'air et après quelques jours on peut séparer par essorage env. 5 g. d'un produit très bien cristallisé en bipyra-

(21) Hüttig, *Z. anorg. Chem*, 1922, t. **123**, p. 31.

mides tétragonales tout à fait incolores et translucides. Après dessiccation à l'air on procède à l'analyse :

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., 0gr,4810 ; vol. SO^4H^2 $n/5 = 37{,}30$; hexaméthylènetétramine 0/0, 53,0.

Dosage iodure (argentométrie). — Subst., 0gr,3700 ; IAg, 0gr,1640 ; I 0/0. 23,80.

Dosage Ca (oxalate). — Subst., 0gr,7200 ; MnO^4K $n/10 = 13^{cm^3},7$; Ca 0/0, 3,80.

Dosage H^2O (par déshydratation directe). — Après 20 heures, on observe un palier entre 19 et 20 0/0.

Correspondances : 1 I^2Ca ; 4,03 hexaméthylènetétramine ; 11,4 H^2O.

Formule : I^2Ca.4Hexaméthylènetétramine.11-12H^2O.

Le dosage d'hexaméthylènetétramine a fait l'objet d'une vérification par dosages d'N total, d'après Dumas. Pour le dosage de l'iodure nous avons recouru à la méthode gravimétrique après hydrolyse au bain-marie avec SO^4H^2 dilué.

Les propriétés les plus frappantes de ce produit sont d'abord sa solubilité assez faible comparée à celle du produit décrit par Calzolari et comme conséquence la facilité avec laquelle on l'obtient à l'état de gros cristaux en bipyramides tétragonales. D'autre part, il est tout à fait résistant à l'action de l'oxygène de l'air ou du gaz carbonique de l'air. Il constitue de ce fait un exemple très net de stabilisation par suite de formation de complexes.

Il est en effet bien connu qu'une des raisons du peu d'utilisation de l'iodure de calcium en pharmacie, c'est son altérabilité à l'air où le sel anhydre ou hydraté se colore en brun d'une façon presque instantanée. Dans le cas du sel de Calzolari on constate également déjà une stabilisation nette mais l'eau-mère de cristallisation est colorée en brun par une oxydation de l'acide iodhydrique mis en liberté par le gaz carbonique.

Nous nous sommes proposés de déterminer auquel des deux constituants moléculaires il faut attribuer l'effet stabilisateur.

L'expérience a montré que la formation de l'hydrate n'est pas du tout suffisante pour le produire. Pour le mettre en évidence, nous avons déshydraté par chauffage de façon à éliminer complètement l'eau et constaté après cette opération que le produit reste tout à fait blanc à l'air.

On peut en conclure que l'eau ne joue qu'un effet tout à fait secondaire.

Pour mettre en évidence l'effet du nombre de molécules d'hexaméthylènetétramine, nous en avons fait une extraction graduelle au moyen du chloroforme. Le chloroforme ne dissout l'hexaméthylènetétramine constituant le complexe qu'après avoir enlevé l'eau d'hydratation. On constate lorsque la teneur en hexaméthylènetétramine descend entre 2 et 3 molécules que l'oxydation spontanée à l'air se manifeste par une mise en liberté d'iode.

On peut donc conclure définitivement à l'importance primordiale de l'hexaméthylènetétramine dans la stabilisation de l'iodure de calcium.

Action de la température. — D'après la grande solubilité de l'iodure de Ca et de l'hexaméthylènetétramine dans l'eau, on pou-

vait s'attendre à ce que le sel présentât le phénomène de la fusion aqueuse. L'expérience montra cependant que, même en élevant rapidement la température, de l'eau s'en va sous forme de vapeur ; vers 180° seulement commencent à se dégager les produits caractéristiques de la décomposition pyrogénée de l'hexaméthylènetétramine.

L'iodure de strontium. — Calzolari avait décrit un sel de la forme I^2Sr.4hexaméthylènetétramine.12H^2O. Nous avons cependant cherché à le reproduire afin de le comparer avec le sel correspondant du calcium.

On obtient des cristaux homogènes présentant la forme de bipyramides tétragonales dont la composition correspond à la formule indiquée.

Iodure de baryum. — Le cation baryum en même temps qu'il a le plus grand rayon des trois alcalino-terreux présente la valeur la plus faible de la densité électrostatique. La recherche de la variation du pouvoir de fixation de l'hexaméthylènetétramine présente ici un intérêt particulier.

Nous avons tout d'abord employé six molécules de base pour une molécule de I^2Ba sans réussir à obtenir des formes cristallines en bipyramides tétragonales.

Pour tâcher de favoriser la formation de cristaux bien développés, nous avons laissé l'opération se poursuivre pendant plusieurs semaines, mais encore sans résultat. Le produit apparaissant est très soluble et cristallise toujours en même temps que l'hexaméthylènetétramine. En faisant l'opération avec 4 molécules de base les résultats n'étant pas meilleurs, on peut conclure définitivement que l'iodure de Ba a perdu totalement la propriété de former les cristaux riches en hexaméthylènetétramine présentés par I^2Ca et I^2Sr.

Nous avons essayé également d'obtenir un sel avec deux molécules d'hexaméthylènetétramine en faisant cristalliser le mélange formé par une molécule de I^2Ba avec deux molécules de base.

Les cristaux isolés ont donné à l'analyse :

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., $0^{gr}.2772$; vol. SO^4H^2 $n/5 = 13^{cm^3},58$; hexaméthylènetétramine 0/0, 34,3.

Dosage Ba. — Subst., $0^{gr},2934$; SO^4Ba, $0^{gr},0751$; SO^4Ba 0/0, 15,10 ; I^2Ba 0/0, 43,2.

Correspondances : 1 I^2Ba ; 2,2 hexaméthylènetétramine nH^2O.

Nous avons répété plusieurs fois cette cristallisation mais comme le produit est d'une solubilité à peu près aussi grande que celle de la base il est inévitable d'en avoir uu excès. Nous pensons cependant pouvoir conclure à la formation du sel : I^2Ba.2hexaméthylènetétramine.10H^2O et ainsi avoir complété la série des combinaisons des sels halogénés alcalino-terreux avec l'hexaméthylènetétramine.

Sels d'anions oxygénés.

Sulfate de calcium. — L'existence d'hydrates de SO^4Ca faisait prévoir l'obtention de composés d'addition.

L'expérience tentée avec une solution saturée de sulfate de Ca en présence de 4 molécules d'hexaméthylènetétramine permet de constater au microscope la persistance des formes cristallines des produits de départ sans qu'il en apparaisse de nouvelles.

Nitrates alcalino-terreux. — Barbieri et Calzolari ont décrit quelques complexes avec les nitrates bivalents et en particulier ont obtenu $(NO^3)^2Ca.1.$hexaméthylènetétramine$.3H^2O$.

Nitrates de calcium. — Par sa cristallisation en présence de 4 molécules d'hexaméthylènetétramine, le produit obtenu donne à l'analyse les résultats suivants :

Dosage hexaméthylèneteramine. — Subst., 0gr,3690; vol. SO^4H^2 $n/5$ = 25cm³,20; hexaméthylènetétramine 0/0, 47,9.

Dosage Ca. — Subst., 0gr,6130; vol. MnO^4K $n/10$ = 19cm³,6; Ca 0/0, 6,5.

Correspondances: 1 $(NO^3)^2Ca$; 2,08 Hexaméthylènetétramine; 9,5H^2O, donc le produit est du type: $(NO^3)^2Ca.2$Hexaméthylènetétramine. 10 H^2O.

Nitrates de strontium. — Par cristallisation en présence de 4 molécules d'hexaméthylènetétramine on peut isoler un produit à peu près homogène dont l'analyse donne les résultats suivants:

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., 0gr,2996; vol. SO^4H^2 $n/5$ = 19cm³,03; hexaméthylènetétramine 0/0, 44,2.

Dosage Sr. — Subst., 0gr,3191; SO^4Sr = 0cm³,0987; Sr 0/0, 14,8.

Correspondances. 1 $(NO^3)^2Sr$; 1,87 Hexaméthylènetétramine; 9,1 H^2O, conduisant à la formule très vraisemblable $(NO^3)^2Sr$. 2Hexaméthylènetétramine.10H^2O.

Nitrates de baryum. — Malgré le soin apporté à l'observation des formes apparaissant dans la cristallisation il a été impossible de caractériser un produit d'addition. Nous pensons pouvoir conclure des résultats obtenus avec ces trois nitrates que la formation de ces complexes va de pair avec la solubilité des nitrates et leur aptitude à former des hydrates.

Acétates alcalino-terreux. — Nos essais limités au cas du calcium et du baryum nous ont montré qu'on ne peut pas obtenir de produits d'addition avec ces sels. Nous pensons qu'également dans ce cas l'aptitude à former ces complexes d'addition avec l'hexaméthylènetétramine disparaît pour les mêmes raisons de structure que dans le cas du nitrate de baryum puisqu'elles se retrouvent également dans la faible tendance de ces acétates à former des hydrates.

Sulfocyanures alcalino-terreux. — L'existence de la combinaison $(CNS)^2Ba.2$Hexaméthylènetétramine$.6H^2O$ permettait d'attendre pour les cations de rayon plus petit l'observation d'une augmentation de la teneur en hexaméthylènetétramine. Cependant l'essai tenté sur le sulfocyanure de Ca n'a eu pour résultat, même en présence d'un fort excès de base, que de conduire à $(CNS)^2Ca$. 2Hexaméthylènetétramine.10H^2O.

Perchlorates alcalino-terreux. — Les propriétés de cet anion laissaient prévoir l'obtention d'une série de produits d'addition de compositions variables suivant les dimensions de cation.

La cristallisation a été effectuée en présence d'une molécule de sel pour 1 à 6 molécules d'hexaméthylènetétramine.

On a préparé la solution à teneur connue de perchlorates par neutralisation de l'acide percblorique par les carbonates.

Perchlorates de calcium (*). — On mélange 3 g. de $(ClO^4)^2Ca$ et 12 g. d'hexaméthylènetétramine dans 26 cm^3 d'eau.

Rapport moléculaire: perchlorate: hexaméthyiènetétramine = 1 : 6.

L'analyse du produit cristallisé conduit au résultat suivant :

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., 0gr,4290 : SO^4H^2 $n/5$ = 22,39 ; hexaméthyiènetétramine 0/0, 39,80.

Dosage Ca. — Subst., 0gr,3722; MnO^4K n 10 = 10,4 ; Ca 0/0, 5,60.

Correspondances : 1 $(ClO^4)^2Ca$; 2,05 Hexaméthyiènetétramine ; 10,5 H^2O.

Formule : $(ClO^4)^2Ca$.2 Hexaméthyiènetétramine.10 H^2O.

La cristallisation extrêmement lente d'un mélange semblable au précédent conduit à un produit différent et dont les cristaux présentent à côté de formes peu caractéristiques quelques bipyramides tétragonaies. L'analyse donne les résultats suivants :

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., 0gr,3715 ; SO^4H^2 $n/5$ = 29,59 ; hexaméthyiènetétramine 0/0, 55.7.

Dosage Ca. — Subst., 0gr,3382 ; MnO^4K $n/10$ = 6,82 ; Ca 0/0,4,05.

Correspondances : 1 $(ClO^4)^2Ca$; 3,95 Hexaméthyiènetétramine ; 11,3 H^2O.

On peut assigner à ce produit la formule : $(ClO^4)^2Ca$.4 Hexaméthylène.12 H^2O qui est l'homologue du sel obtenu avec l'iodure de calcium.

Perchlorate de strontium. — On ne parvient ici qu'à l'obtention d'un seul sel.

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., 0gr,3313 ; SO^4H^2 $n/5$ = 18,33 ; hexaméthyiènetétramine 0/0, 38,70.

Dosage Sr. — Subst., 0gr,3518 ; SO^4Sr, 0gr,0820 ; Sr 0/0, 11,1.

Correspondances : 1 $(ClO^4)^2Sr$; 2,08 Hexaméthyiènetétramine ; 10,8 H^2O.

Formule : $(ClO^4)^2Sr$.2Hexaméthylènetétramine.10 H^2O.

Perchlorates de baryum. — En faisant une cristallisation très lente on parvient à un produit qui à l'analyse donne les résultats :

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., 0gr,3024 ; SO^4H^2 $n/5$ = 19cm3,0 ; hexaméthylènetétramine 0/0, 43,7.

Dosage Ba. — Subst., 0gr,2933 ; SO^4Ba, 0gr,0847 ; Ba 0/0, 17,0 ; $(ClO^4)^2Ba$ 0/0, 41,6.

Correspondances : 1 $(ClO^4)^2Ba$; 2,5 Hexaméthyiènetétramine ; 6,6 H^2O.

On n'a sans doute pas affaire à un produit pur.

Nous avons cherché en répétant les cristallisations à parvenir à une composition plus favorable, mais à cause de la grande solubilité du sel, il n'a pas été possible d'éviter la présence d'un excès d'hexaméthylènetétramine.

Cependant nous pensons que ce produit correspond au type général : $(ClO^4)^2Ba$.2Hexaméthylènetétramine.10 H^2O.

(*) Calzolari a décrit la combinaison $Mg(ClO^4)^2$.2 Hexaméthylène. 10 H^2O.

Sous-groupe de la série des alcalino-terreux : Zn, Cd et Hg.

L'étude des sels complexes avec l'hexaméthylènetétramine dérivant de ces éléments présente un intérêt particulier à cause des relations pouvant exister entre leur constitution et les importantes anomalies de dissociation présentées par leurs dissolutions.

Sels de zinc.

Chlorure de zinc. — On obtient dans les conditions habituelles un sel blanc très peu soluble et précipitant immédiatement. Ce produit exempt de sel basique se dissout dans l'eau en donnant une solution tout à fait claire.

Conditions expérimentales. — 4 g. de Cl^2Zn anhydre et 8 g. d'hexaméthylènetétramine sont dissous dans 50 cm^3 H^2O.

Rapport moléculaire : Cl^2Zn : Hexaméthylènetétramine = 1 : 2.

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., $0^{gr},2410$; SO^4H^2 $n/5$ = $14^{cm3},3$; hexaméthylènetétramine 0/0, 41,5.

Dosage Cl. — Subst., $0^{gr},4984$; ClAg, $0^{gr},5130$; Cl 0/0, 25.5; Cl^2Zn 0/0, 48,80.

Correspondances : 1 Cl^2Zn ; 0,83 Hexaméthylènetétramine ; 1,44 H^2O.

Surpris par le résultat nous avons préparé un nouvel échantillon dans les conditions suivantes : 1 g. de Cl^2Zn et 3 g. d'hexaméthylènetétramine dans 50 cm^3 d'eau.

La cristallisation dans ces conditions est très lente et on parvient à un produit cristallisant en longues aiguilles incolores.

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., $0^{gr},2805$; $SO^4H^2 n/5$ = $12^{cm3},56$; hexaméthylènetétramine 0/0, 31,3.

Dosage Cl. — Subst., $0^{gr},2845$; $NO^3Ag\,n/10$ = $18^{cm3},6$; Cl 0/0, 23,2; Cl^2Zn 0/0, 44,0.

Correspondances : 1 Cl^2Zn ; 0,682 Hexaméthylènetétramine ; 4,1 H^2O.

Formule : $3Cl^2Zn$.2 Hexaméthylènetétramine.12 H^2O.

Iodure de zinc. — On obtient le sel complexe en faisant cristalliser 3 g. de I^2Zn avec 8 g. d'hexaméthylènetétramine dans 35 cm^3 d'eau.

Rapport moléculaire : I^2Zn : Hexaméthylènetétramine = 1 : 9.

Le produit s'obtient par cristallisation lente.

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., $0^{gr},2990$; $SO^4H^2\,n/5$ = $17^{cm3},0$; hexaméthylènetétramine 0/0, 39,8.

Dosage I. — Subst., $0^{gr},2382$; IAg, $0^{gr},1486$: I^2Zn 0/0, 42,5.

Correspondances : 1 I^2Zn ; 2,13 Hexaméthylènetétramine ; 7,4 H^2O.

Conduisant à la formule I^2Zn.2Hexaméthylènetétramine.8H^2O.

Les cristaux obtenus sont efflorescents, c'est pourquoi le résultat de l'analyse au point de vue de l'hydratation est peut-être entaché d'une erreur assez grande et l'on peut supposer que ce produit présente la composition I^2Zn.2 Hexaméthylènetétramine.10H^2O.

Nitrate de zinc. — On fait cristalliser 3 g. de $(NO^3)^2Zn$ hydraté avec 7 g. d'hexaméthylènetétramine dans 30 cm^3 d'eau.

Rapport moléculaire : $(NO^3)^2Zn$: Hexaméthylènetétramine : = 1 : 4.

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., $0^{gr},2578$; $SO^4H^2\,n/5$ = $17^{cm3},1$; hexaméthylènetétramine 0/0, 46,1.

Dosage Zn(ZnO). — Subst., 0gr,2676; ZnO, 0gr0316: $(NO^3)^2Zn$ 0/0, 27,5.

Correspondances : 1 $(NO^3)^2Zn$; 2,2 Hexaméthylènetétramine; 9,6 H^2O..

Conduisant à la formule : $(NO^3)^2Zn$.2Hexaméthylènetétramine. $10H^2O$, qui est l'homologue des nitrates alcalino-terreux.

L'analyse révèle que le produit n'est pas très pur et comme c'est un sel très soluble, il y a eu vraisemblablement un excès d'hexaméthylènetétramine par cristallisation simultanée.

Sulfate de zinc. — On obtient également ici un produit cristallisant immédiatement lorsqu'on mélange les solutions des deux composants : 6 g. de $SO^4Zn.5H^2O$ et 12 g. d'hexaméthylènetétramine dans 40 cm^3 d'eau.

Rapport moléculaire: SO^4Zn : Hexaméthylènetétramine = 1 : 1.

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., 0gr,5900; SO^4H^2 $n/5$ = 28^{cm3},2 ; hexaméthylènetétramine 0/0, 33,5.

Dosage SO^4. — Subst., 0gr,6338; SO^4Ba, 0gr,3310 ; SO^4Zn 0/0, 26,0.

Correspondances : 1 SO^4Zn ; 1,06 hexaméthylènetétramine : $7,8H^2O$.

D'où la formule : SO^4Zn.Hexaméthylènetétramine.$8H^2O$.

Acétate de zinc. — Le produit d'addition est ici assez difficile à obtenir à cause de sa grande solubilité. Cependant le mélange de 2 solutions contenant l'une : 1gr,7 d'acétate de zinc dans 6 cm^3 d'eau et l'autre ; 1 g. d'hexaméthylènetétramine dans 4 cm^3 d'eau, conduit par évaporation à l'air à un produit cristallin homogène qui après avoir séché à l'air est analysé.

Dosage hexaméthylènetétramine (Dumas). — Subst., 0gr,1956 ; vol. de $N^2 = 28^{cm3}$,20 ; N 0/0, 18,1 ; hexaméthylènetétramine 0/0, 45,1.

Dosage de Zn. — Subst., 0gr,2349. Poids SO^4Zn, 1gr,1134 ; Zn (acét.) 0/0, 54,8.

Formule : 1 $(CH^3CO^2)^2Zn$.1 Hexaméthylènetétramine.

Sels de cadmium. — Les sels balogénés de cadmium combinés à l'hexaméthylènetétramine ont déjà fait l'objet d'une étude détaillée de Scagliarini et Brasi (22).

Nous avons cependant repris cette question dans le but de mettre en évidence un effet de la concentration de l'hexaméthylènetétramine dans l'eau-mère.

Chlorure de cadmium. — Suivant les conditions de cristallisation on parvient à des produits différents par suite de la variation du taux de concentration des autocomplexes.

1er *exemple.* — 4 g. de Cl^2Cd hydraté et 10 g. d'hexaméthylènetétramine dans 48 cm^3 d'eau.

Rapport moléculaire : Cl^2Cd : hexaméthylènetétramine = 1 : 8, donnent immédiatement un précipité en ajoutant la solution d'hexaméthylènetétramine à la solution de Cl^2Cd.

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., 1gr,1712 ; SO^4H^2 $n/5$ = 42^{cm3},8 ; hexaméthylènetétramine 0/0, 17,5.

Dosage Cl'. — Subst., 1gr,2444 ; ClAg, 0gr,2234 ; Cl 0/0, 22,6 ; Cl^2Cd 0/0, 58,3.

(22) Scagliarini et Brasi, *Atti. R. Accad. dei Lincei*, 1928 (6), t. 7, p. 509.

Correspondances : 1 Cl^2Cd ; 0,390 Hexaméthylènetétramine ; 4,1 H^2O.

Qui correspond vraisemblablement à 3 Cl^2Cd.1 Hexaméthylènetétramine.12 H^2O.

2e *exemple.* — 1 g. de Cl^2Cd hydraté avec 3 g. d'hexaméthylènetétramine dans 30 cm^3 d'eau.

Rapport moléculaire : Cl^2Cd : Hexaméthylènetétramine = 1 : 4.

Dans ces conditions le produit d'addition ne se forme que très lentement.

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., 0^{gr},2793 ; SO^4H^2 $n/5$ = 16^{cm},5 : hexaméthylènetétramine 0/0, 38,85.

Dosage Cd. — Subst., 0^{gr},3881 ; SO^4Cd, 0^{gr},2250 ; Cd 0/0, 31.30.

Correspondances : 1 Cl^2Cd ; 1,0 Hexaméthylènetétramine; 2,2 H^2O.

D'où formule : Cl^2Cd.Hexaméthylènetétramine.2 H^2O.

Cet exemple montre bien l'influence de la dilution sur la composition du complexe, qui en solution concentrée n'est qu'un produit d'addition aveo les molécules associées de Cl^2Cd.

Iodure de cadmium. — En solution concentrée on parvient également ici à des produits dont la composition trahit la présence des molécules associées de I^2Cd. En solution diluée et en présence de 9 molécules de base, nous ne sommes parvenus qu'à la composition : I^2Cd.1 Hexaméthylènetétramine.6 H^2O.

Ce sel est sans doute identique à celui de Scagliarini et Brasi (2) de formule : I^2Cd.1 Hexaméthylènetétramine.8 H^2O.

Nitrate de cadmium. — Le produit analysé a été obtenu par cristallisation du mélange de 3 g. de $(NO^3)^2Cd$ hydraté avec 10 g. d'hexaméthylène dans 30 cm^3 d'eau.

Rapport moléculaire : $(NO^3)^2Cd$: Hexaméthylènetétramine = 1 : 7.

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., 0^{gr},5820 ; SO^4H^2 $n/5$ = 27^{cm3},1 ; hexaméthylènetétramine 0/0, 32,5.

Dosage de NO^3 (transf. en NH^3). — Subst., 0^{gr},2527; ClH $n/10$ = 12^{cm3},2 ; $(NO^3)^2Cd$ 0/0, 57,2.

Correspondances : 1 $(NO^3)^2Cd$; 0,96 Hexaméthylènetétramine ; 1,8 H^2O.

D'où formule : $(NO^3)^2Cd$.Hexaméthylènetétramine.2 H^2O.

Sulfate de cadmium. — Malgré les variations effectuées sur le rapport moléculaire, il a été impossible de parvenir à un produit de composition différente de SO^4Cd.1 Hexaméthylène.6 H^2O déjà décrit.

Acétate de cadmium. — Il se forme lentement un produit d'addition très soluble, par concentration à l'air du mélange : 2 g. d'acétate de Cd et 4^{gr},5 d'hexaméthylènetétramine dans 30 cm^3 d'eau.

Rapport moléculaire : acét. Cd : Hexaméthylènetétramine = 1 : 4.

Dosage hexaméthylènetétramine (combustion). — Subst., 0^{gr},3010 ; vol. réduit N^2 = 47^{cm3},2 ; hexaméthylènetétramine 0/0, 49,30.

Dosage de Cd. — Subst., 0^{gr},3433 ; SO^4Cd, 0^{gr},1313 ; Cd 0/0, 20,20 ; Cd(acét.) 0/0, 42,4.

Correspondances : 1 Cd (acét.) ; 1,92 Hexaméthylènetétramine ; 2 H^2O.

(2) *Loc. cit.*

D'où la formule : $(CH^3CO^2)^2)Cd$.2 Hexaméthylènetétramine.3 H^2O.

Sels de mercure. — Leurs combinaisons avec l'hexaméthylènetétramine ont déjà fait l'objet d'assez nombreuses recherches tant en solution aqueuse qu'en solution acétonique. Les anomalies de dissociation de ces sels se reflètent en général dans les compositions des complexes par le fait que l'indice de coordination est toujours très petit, ce qui conduit à penser que ces combinaisons ne se forment pas par l'action électrostatique du cation mais qu'elles sont des combinaisons moléculaires.

Chlorure mercurique. — Les combinaisons de l'hexaméthylènetétramine avec les sels halogénés du mercure ont été étudiées en solution acétonique par Scagliarini et Brasi (23) et antérieurement par Delépine (24), Schmiz (25), Ray et Dhar (26).

Toutes les combinaisons décrites pour le cas du chlorure mercurique indiquent la composition : 2 Cl^2Hg.1 Hexaméthylènetétramine à part la combinaison de Delépine qui en plus présente une molécule d'eau.

Dans le but de mettre en évidence un effet de la concentration de la base sur la composition de cette combinaison, nous avons ajouté à la solution aqueuse de sublimé un grand excès d'hexaméthylènetétramine dans les conditions suivantes :

2 g. de sublimé dans 40 cm^3 d'eau et 7 g. d'hexaméthylènetétramine dans 15 cm^3 H^2O.

Rapport moléculaire : sublimé : hexaméthylènetétramine = 1 : 8.

Le produit d'addition cristallisa immédiatement après mélange des deux solutions et fut analysé après avoir été séché à l'air. Nous avons vérifié par chauffage à l'étuve que ce produit ne contient pas d'eau de constitution.

Dosage Hg (méth. iodométrique). — Subst., $0^{gr},2450$; I^2 *n* 10 = $11^{cm3},91$; Hg 0/0, 0,1191 ; Cl^2Hg 0/0 = 66,20.

Dosage hexaméthylènetétramine (Dumas). — Subst., $0^{gr},3560$; vol. d'N^2 = $39^{cm3},50$; hexaméthylènetétramine 0/0, 34,5.

L'analyse donne la composition : 1 Cl^2Hg.1 Hexaméthylènetétramine.

Elle constitue une limite que nous n'avons pu dépasser et correspond aux combinaisons décrites par Scagliarini et Brasi (23) pour les bromures et iodures mercuriques en solution acétonique.

Cyanure mercurique. — L'absence presque totale d'ions dans les solutions aqueuses de cyanure mercurique fait supposer que dans ces solutions se trouvent réalisées au mieux les conditions favorables à la formation des complexes moléculaires. Deux produits d'addition d'hexaméthylènetétramine avec le cyanure mercurique sont déjà décrits :

3 $(CN)^2Hg$.1 Hexaméthylènetétramine.1 1/2 H^2O (Vanino et Schin-

(23) Scagliarini et Brasi, *Atti. R. A. dei Lincei*, 1928 (6), t. 7, p. 411.
(24) Delépine, ce *Bull.*, (3), t. 13, p. 494.
(25) Schmiz, *Ber. d. Pharm. Ges.*, t. 20, p. 201.
(26) Ray et Dhar, *Chem. Soc.*, t. 7, p. 103.
(3) *Loc. cit.*

ner) (27) et 2 $(CN)^2Hg$.1 Hexaméthylènetétramine (Douris et Beytout (28).

Nous avons cherché à obtenir des composés pins riches en effectuant la cristallisation en présence de plusieurs molécules d'hexaméthylènetétramine pour une de sel mercurique.

Si le mélange des deux composants est fait en solution concentrée, il y a précipitation immédiate et il est impossible de séparer les différentes combinaisons.

Par contre si on a soin de mélanger la solution concentrée d'hexaméthylènetétramine à une solution diluée de cyanure de mercure, on évite toute cristallisation immédiate et l'on peut par concentration progressive isoler dans de bonnes conditions les divers produits susceptibles d'apparaître.

On dissout 2 g. de $(CN)^2Hg$ dans 35 cm^3 d'eau et 5 g. d'hexaméthylènetétramine dans 15 cm^3 d'eau.

Rapport moléculaire : $(CN)^2Hg$: Hexaméthylènetétramine = 1 : 5.

Après environ 30 heures il apparaît un produit en paillettes nacrées dont la précipitation est complète quand la solution est réduite à 38 cm^3.

Le poids de matière isolée est d'environ 1 g. A partir de cette concentration, l'eau-mère est le siège de la formation d'un nouveau produit cristallisant en aiguilles.

Les deux produits peuvent être facilement séparés parce que si l'on a soin d'arrêter la cristallisation lorsque le volume est de 38 cm^3, il n'y a pas encore de cristaux de la seconde espèce.

Constitution du premier produit. — L'expérience répétée dans diverses conditions conduit toujours à la formation d'un produit en paillettes nacrées, mais l'analyse donne des compositions fort variables d'un cas à l'autre.

Les résultats analytiques peuvent se résumer dans le tableau suivant :

	0/0 Hg	0/0 Hexa	0/0 H^2O
N° 1.............	74.5	18.1	7.4
N° 2.............	74.9	16.9	8.2
N° 3.............	79.2	16.6	4.2

Les formules brutes de ces produits sont comprises entre les deux limites suivantes : 3 $(CN)^2Hg$.1 Hexaméthylènetétramine.2 H^2O et 2 $(CN)^2Hg$.1 Hexaméthylènetétramine3 1/2 H^2O.

Comme on le voit la formule est indéterminée mais on reconnaît immédiatement que ces combinaisons sont tout à fait semblables à celle décrite par Vanino et Schinner.

D'autre part on peut concevoir la possibilité de cette indétermination, car il est très vraisemblable que leur formation provient aussi bien de la molécule simple du cyanure mercurique que de ses produits d'association observés par Abel (29).

Constitution du 2e produit. — Par concentration jusqu'à 20 cm^3

(27) Vanino et Schinner, *Ar.*, p. 252-456.
(28) Douris et Beytout, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 107.
(29) Abel, *Z. anorg. Chem.*, 1901, t. 26, p. 379.

de l'eau-mère on peut isoler de 0,6 à 0gr,7 d'un produit en aiguilles tout à fait exempt de paillettes.

Dosage de Hg. — Subst., 0gr,3011 ; vol. I^2 n/10 = 13cm3,2. Poids Hg, 0gr,1332 ; $(CN)^2Hg$ 0/0, 55,8.

Dosage hexaméthylènetétramine. — Subst., 0gr,2190 ; vol. SO^4H^2 n/5 = 10cm3,0. Poids hexaméthylènetétramine, 0/0, 32,0.

Correspondances : 1 $(CN)^2Hg$; 1,03 Hexaméthylènetétramine ; 3,05 H^2O.

D'où la formule : $(CN)^2Hg$.1 Hexaméthylènetétramine.3H^2O.

Acétate de mercure. — L'observation assez générale de l'influence particulière de l'anion acétate nous a engagé à tenter d'en former des combinaisons d'addition avec l'hexaméthylènetétramine. Douris et Beytout (4) ont décrit la combinaison 1 $(CH^3CO^2)^2Hg$.1 Hexaméthylènetétramine.

Nons avons ajouté à 3 g. d'acétate de mercure dissous dans 35 cm³ d'eau, une solution de 8 g. d'hexaméthylènetétramine dans 20 cm³ d'eau.

Rapport moléculaire : acétate Hg : Hexaméthylènetétramine = 1 : 6.

Par concentration dans le vide on parvient à un abondant précipité cristallin en aiguilles.

Dosage Hg. — Subst., 0gr,3494 ; vol. I^2 n/10 = 11cm3,7 ; $(CH^3CO^2)^2Hg$ 0/0, 53,40.

Dosage hexaméthylènetétramine (Dumas). — Subst., 0gr,3870 ; vol. N^2 = 58cm3,7 ; Hexaméthylènetétramine 0/0, 47,5.

Correspondances : 1 $(CH^3CO^2)^2Hg$; 2,05 Hexaméthylènetétramine.

La composition de ce produit est donc : 1 $(CH^3CO^2)^2Hg$.2 Hexaméthylènetétramine.

Sels de manganèse. — Nos recherches sur la cristallisation des sels halogénés de manganèse en présence d'un grand excès d'hexaméthylènetétramine n'ont pas conduit à des formes différentes de celles décrites déjà par Calzolari (*).

Il en a été de même avec les anions oxygénés.

Sels de cuivre. — Nous avons fait quelques essais avec les sulfate et chlorure de cuivre bivalent, mais nous n'avons jamais obtenu autre chose que des mélanges de sels contenant à côté de beaucoup d'hexaméthylènetétramine, de l'hydroxyde de cuivre. L'hydrolyse des sels cuivriques ne permet pas l'obtention facile de produits correspondant aux véritables produits d'addition de l'hexaméthylènetétramine sur le cation $Cu^{\cdot\cdot}$ et nous n'avons pas été à même de reproduire le sel SO^4Cu.Hexaméthylènetétramine.2H^2O décrit par Duff et Bills (30).

Sels de nickel. — Calzolari (*) et Duff et Bills (*) ont décrit déjà un certain nombre de produits d'addition d'hexaméthylènetétramine sur les sels de nickel. Nous avons étudié la cristallisation des chlorure et sulfate de nickel en présence de 5 à 6 molécules d'hexaméthylènetétramine, mais sans parvenir à des produits différents de ceux des auteurs cités plus haut.

(30) Duff et Bills, *Chem. Soc.* (London), 1921, p. 411.
(*) *Loc. cit.*

En outre Duff et Bills signalent que l'hydrolyse de Cl^2Ni.2 Hexaméthylènetétramine.10 H^2O par l'eau à l'ébullition conduit à la trioxytriméthylamine $N(CH^2OH)^3$ combinée à l'hydroxyde de nickel. Nous avons tenu à vérifier cette constatation, car la formation de cette amine substituée est encore très incertaine. Nous avons répété les expériences des auteurs en nous plaçant soigneusement dans les mêmes conditions expérimentales.

Le produit d'hydrolyse obtenu par les autenrs est caractérisé par les dosages suivants : Ni = 45,7 0/0, N (dosé s/forme d'NH^3) = 3,4 à 3,6 0/0, HCHO = 23,3 à 23,4 0/0 qui correspond à $N(CH^2OH)^3$. $3Ni(OH)^2$.

Cependant les auteurs n'ont pas réussi à isoler la partie organique du sel.

Le premier produit que nous avons obtenu dans ces mêmes conditions contenait 46,7 0/0, Ni et 5,05 0/0, N dosé par Dumas, et en outre avec le microscope, on constate la présence de nombreux cristaux verts translucides de Cl^2Ni.2Hexaméthylènetétramine. 10 H^2O.

Leur présence explique la teneur en azote. Cependant nous avons répété encore une fois l'hydrolyse avant d'examiner la solubilité de ce produit dans l'acide sulfurique dilué.

Dans cet échantillon qui a rigoureusement le même aspect que le premier et dans lequel au microscope, on voit nettement encore des cristaux du produit initial, nous obtenons par Dumas une teneur en azote de 2 0/0 avec une teneur en nickel de 38,3 0/0. Par dessiccation à l'étuve en 3 heures, on constate une perte de poids de 31,3 0/0.

D'autre part par contact de 2 jours à froid avec de l'ac. sulfurique à 5 0/0, il y a une quantité appréciable d'insoluble qui n'est pas autre chose qu'un produit de polymérisation insoluble du formol et formant dans cet essai 4,5 0/0. Nous avons fait en outre un dosage de formol total par l'emploi de la méthode iodométrique décrite par Johner (31) adaptée au dosage des polyoxyméthylènes, et obtenu ainsi 11,5 0/0 HCHO.

Le bilan des produits dosés donne, en comptant l'oxygène correspondant au nickel et que l'azote correspond à de l'hexaméthylènetétramine, plus de 96 0/0, ce qui aux erreurs d'expérience près est satisfaisant.

Nous pouvons donc conclure qu'il ne se forme pas de trioxytriméthylamine et que sous l'action de la température le sel de Ni subit une hydrolyse presque complète donnant l'hydroxyde de Ni pulvérulent accompagné de produits de polymérisation de l'aldéhyde formique.

Conclusions.

Les résultats obtenus concordent d'une façon satisfaisante avec les hypothèses utilisées pour prévoir les conditions de formation des complexes d'hexaméthyiènetétramine avec les cations métalliques.

(31) JOHNER, *Thèse*, *Zurich.*, 1927.

Nous avons caractérisé deux classes très distinctes suivant qu'on envisage des sels presque totalement dissociés ou au contraire présentant en même temps qu'un degré de dissociation réduit, le phénomène de la formation d'autocomplexes. La constitution des produits d'addition obtenus avec les sels de mercure reflète d'une manière particulièrement nette ce dernier point. Cependant il y a vraisemblablement ici une affinité spéciale des sels halogénés et de l'acétate pour l'hexaméthylènetétramine puisque en solution aqueuse, on obtient des produits exempts d'eau de constitution. Une action purement dipolaire ne semble pas être suffisante pour expliquer ce fait et l'on peut supposer qu'il intervient un effet d'affinité de l'azote trivalent pour l'atome de mercure dont la formation d'amido-sels avec l'ammoniac est le cas le plus simple. — Par contre en général les sels métalliques à degré de dissociation élevé et peu hydrolysés à froid donnent des produits d'addition hydratés, mais leur composition peut être assez souvent modifiée par la valeur de la concentration de l'hexaméthylènetétramine dans l'eau-mère.

Les sels de Cd et de Zn ont des propriétés intermédiaires entre ces deux classes, mais en solution diluée ils se comportent comme si la formation d'auto-complexe ne modifiait pas sensiblement leur état ionique. Par contre en solution concentrée, les produits isolés trahissent indubitablement la présence des produits d'association des ions. Pour de nombreux sels d'éléments bivalents dont le cation a un rayon petit en même temps que fortement dissociés, la composition du complexe est de la forme : $X^2Me.2$ Hexaméthylènetétramine. $10H^2O$ indépendante de la concentration de la base. On peut interpréter ce fait comme étant la conséquence de la diminution de la surface de localisation des molécules dipolaires par suite de la faible dimension du rayon. Tandis que dans le cas des sels halogénés alcalino-terreux et des alcalins même, on constate une variation parallèle de l'importance de l'hexaméthylènetétramine dans l'indice de coordination en fonction du rayon du cation et du volume de l'anion. Ceci est particulièrement net pour les éléments Li, Na, Ca et Sr et est en accord avec l'idée directrice suivie dans ces recherches. En outre on conçoit facilement qu'au delà d'une certaine valeur du rayon du cation, on ne puisse plus constater la formation de complexes par suite de l'affaiblissement du champ et malgré l'augmentation de la surface.

Pour les grands rayons ioniques l'indice de coordination est fonction principalement de la valeur du champ électrostatique au voisinage du cation, tandis que pour les petits rayons il dépend surtout de la surface de l'ion. En effet les densités électriques pour Mg et Ba ont les valeurs :

$$\Delta Mg = 31,3 \cdot 10^{-21} \frac{\text{Coulomb}}{\text{Å}^2} \qquad \Delta Ba = 10,42 \cdot 10^{-21} \frac{\text{Coulomb}}{\text{Å}^2}$$

et dans ces 2 cas, même avec l'anion le plus favorable il est impossible de dépasser la composition : $X^2Me.2$Hexaméthylènetétramine. $10H^2O$.

Pour nous assurer de la fixité de ce type nous avons tenté sans

succès d'ailleurs de modifier la composition de ces complexes dans le cas des iodures de Ba et Mg en amorçant la cristallisation avec de petits cristaux de I^2Ca.4 Hexaméthylènetétramine.12H^2O. Il en a été de même en mélangeant des quantités massives de I^2Ca soit avec I^2Mg soit avec I^2Ba dans les solutions d'hexaméthylènetétramine. Les seules formes isolables ont été MgI^2.2 Hexaméthylènetétramine.10 H^2O et I^2Ca.4 Hexaméthylènetétramine.12 H^2O.

On retrouve un cas comparable avec Na et K. Les densités électrostatiques superficielles sont $\Delta Na = 6{,}96.10^{-21}$.

$\Delta K = 5{,}28.10^{-21}$ et avec l'iodure de Na on parvient à INa.1 Hexaméthylènetétramine.4H^2O tandis qu'avec IK on n'obtient pas de produit d'addition.

Influence de l'anion. — Les anions halogénés et l'anion sulfocyanogène forment dans l'ensemble des cas étudiés un groupe uniforme donnant pour les cations bivalents des produits d'addition de 2 types : X^2Me.2Hexaméthylènetétramine.10H^2O ou X^2Me.4Hexaméthylènetétramine.12H^2O tandis qu'avec les cations monovalents des sels de la formule XMe.1Hexaméthylènetétramine.4H^2O, XMe.2Hexaméthylènetétramine.5H^2O et XMe.3Hexaméthylène.7H^2O.

L'anion iodure dans les cas des alcalino-terreux présente sans conteste les propriétés les plus favorables à la formation de ces complexes. Les indications bibliographiques montrent que ce n'est pas seulement avec l'hexaméthylènetétramine, mais encore comme Th. Wagner-Jauregg (32) l'a observé vis-à-vis des combinaisons carbonylées, telles que les éthers diméthyliques de l'acide succinique ou de ses dérivés chlorés ou bromés. M. Anslow et King (33) ont également décrit un certain nombre de produits obtenus avec les sels halogénés alcalino-terreux et la sarcosine, l'acide diméthylaminoacétique et la bétaïne. Leurs résultats mettent également en évidence une augmentation de l'indice de coordination avec le volume de l'halogène, qui a toujours dans le cas des bromures et des iodures une valeur plus grande que dans celui du chlorure.

L'anion nitrate conduit avec ces mêmes éléments à des composés d'un type uniforme où l'hexaméthylènetétramine ne figure jamais à raison de plus de 2 molécules.

L'anion sulfate par suite de sa bivalence provoque presque toujours une diminution de la conductivité moléculaire comme il résulte de l'examen des tables de Kohlrausch et Holborn. Ces particularités se traduisent aussi d'une façon très nette dans la formation des complexes avec l'hexaméthylènetétramine dont à l'exception du sulfate de magnésium, les produits isolés ne contiennent jamais plus d'un molécule de base.

L'anion perchlorate est incontestablement parmi les anions oxygénés celui qui semble exercer l'effet le plus favorable à la formation de produits riches en hexaméthylènetétramine. Sa monovalence le rapproche des halogènes, et ceci à un point tel qu'avec le cation calcium, on parvient assez facilement à un sel de formule

(32) Th. Wagner-Jauregg, *Monatshefte*, 1929, t. 53, 54, p. 791.
(33) H. K. Anslow et H. King, *Biochemical*, 1928, t. 22, p. 1253-1256.

globale identique à celle du produit d'addition d'hexaméthylènetétramine avec l'iodure de Ca.

Cependant l'aptitude de l'anion perchlorate à favoriser la réalisation de composés riches en hexaméthylènetétramine est moins étendue que celle de l'anion iodure, car nous ne l'avons observée qu'avec les cations de Ca et Li.

L'anion acétate par contre présente un comportement des plus irréguliers. Son aptitude à former des complexes métalliques est bien connue par les nombreux acétates basiques et d'autre part la plupart des acétates solubles présentent une conductivité moléculaire anormale, en même temps qu'un abaissement cryoscopique faisant conclure à l'existence de divers produits de scission de la molécule saline. En outre les recherches récentes sur l'état dipolaire de l'acide acétique de Brigleb (36), conduisant à rejeter la structure linéaire par cette molécule et à admettre une forte déformation de la chaîne carbonée, font prévoir la variété de composition de produits d'addition avec l'hexaméthylènetétramine.

Constitution de ces produits d'addition. — Nous pensons pouvoir conclure que c'est l'effet électrostatique du cation qui est le facteur principal auquel est attribuable la constitution de ces complexes.

En effet il suffit de modifier la nature du cation pour que avec le même anion, on constate une variation caractéristique de l'indice de coordination. L'anion ne joue qu'un rôle purement passif et semble n'agir que par ses propriétés spatiales. Rien dans nos observations ne nous fait penser que l'anion intervienne d'une façon active fixant par sa charge négative une ou plusieurs des molécules polaires dont se compose le complexe. Les compositions des divers types de combinaisons laissent indéterminées la position des molécules d'addition sur le sel métallique. De même l'indice de coordination prend une signification compliquée par le fait qu'on a affaire à des molécules de 2 types, dont on ne connaît pas l'équivalence coordinative. Cependant il est certain que l'indice de coordination n'est pas égal à la somme des nombres de molécules polaires fixées par le cation, car si c'était le cas, on parviendrait à des valeurs incompatibles avec les limites assignées par la théorie. On doit donc admettre que l'hexaméthylènetétramine fixe par effet dipolaire un certain nombre de molécules d'eau et que c'est le groupe de molécules ainsi réalisé qui prend part à la saturation coordinative de l'ion métallique. Pour le cas des complexes du type X^2Me.4 Hexaméthylènetétramine.$12H^2O$ on peut supposer que l'hexaméthylènetétramine polarisée par l'influence du cation présente en plus 3 dipôles correspondant aux atomes d'N non sollicités par le cation qui deviennent de ce fait les supports des molécules d'eau. Nous pensons voir un fait favorable à cette hypothèse dans la disparition de la fusion aqueuse de I^2Ca.4 Hexaméthylènetétramine.$12H^2O$. D'autre part, la résistance remarquable de ce complexe à l'action du gaz carbonique de l'air, soit à l'état hydraté, soit à l'état anhydre, fait également penser qu'on a affaire à un complexe d'intrusion et que les moléeules d'hexaméthylènetétramine sont en liaison serrée avec le cation tandis que l'eau se trouverait localisée sur la surface.

Cette représentation a l'avantage de conduire à une valeur conforme à la vraisemblance pour l'indice de coordination qui prend aussi la valeur de 4. En outre on peut fixer ainsi la valence coordinative de l'hexaméthylènetétramine qui est l'unité dans le cas des complexes hydratés.

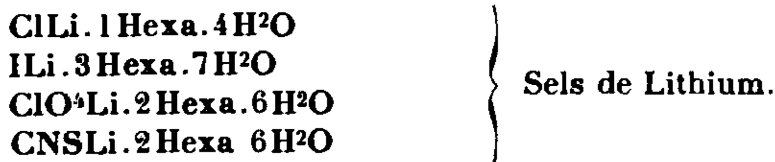
On peut représenter par un schéma semblable la disposition des molécules dans les complexes du type régulier : X^2Me2Hexaméthylènetétramine.10H^2O. Son application conduit à admettre que 4 molécules d'eau ne comptent que comme 2 valences de coordination ce qui est peu vraisemblable ou bien que l'indice de coordination dans ces complexes a la valeur 6. Cette valeur s'observe aussi bien dans le cas des hydrates des sels halogénés alcalino-terreux, que dans leurs complexes aminés comme l'ont observé Biltz et ses collaborateurs (34) avec la pyridine et l'iodure de Ca.

La question de la valence coordinative de l'hexaméthylènetétramine a déjà fait l'objet des recherches de M. Ripan (35) sur les complexes de l'hexaméthylènetétramine avec les sulfocyanures de Mn, Ni, Zn et Cd. L'auteur croit pouvoir conclure que la valence coordinative de l'hexaméthylènetétramine est de 2 unités comme conséquence de l'équivalence de son remplacement par la pyridine. Par cette substitution il en résulte un changement assez profond de la constitution; se traduisant par une variation du nombre de molécules d'eau, qui conduit à douter du bien fondé de cette conclusion. Par ailleurs admettre la valence coordinative de 2 pour l'hexaméthylènetétramine conduit à des valeurs d'indice de coordination pour les cations monovalents qui sont incompatibles avec les nombreux faits connus (36) caractérisant leur aptitude à former des produits d'addition.

Pour dissiper tout équivoque sur ce point, il nous suffira de citer l'obtention en solution alcoolique de la combinaison I^2Ca6Hexaméthylènetétramine par F. R. Greenbaum (37) correspondant sans doute à la saturation coordinative parfaite.

Résumé. — Le présent travail nous a permis d'observer quelques effets de la densité électrostatique des cations sur la formation des sels complexes. En opérant avec des solutions contenant plusieurs molécule-grammes d'hexaméthylènetétramine par cation-gramme, nous sommes parvenus à déterminer la composition limite de ces produits d'addition et à réunir un nombre de faits expérimentaux permettant d'établir la monovalence de l'hexaméthylènetétramine au point de vue de la coordination.

Nous avons en outre isolé les combinaisons nouvelles :


$ClLi$.1Hexa.4H^2O
ILi.3Hexa.7H^2O
ClO^4Li.2Hexa.6H^2O
$CNSLi$.2Hexa 6H^2O
} Sels de Lithium.

(34) W. Biltz, *Z. anorg. Chem.*, 1927, t. **166**, p. 339.
(35) M. Ripan, *Bull. Soc. stiinte Cluj.*, 929, t. 4, p. 413.
(36) Voir Gmelin Kraut, 1927, Li, p. 234.
(37) F. R. Greenbaum, *J. Amer. Pharm. Ass.*, 1929, t. **18**, p. 784.

$INa.1Hexa.4H^2O$	Sel de Sodium.	
$SO^4Mg.2Hexa.10H^2O$	Sels de Magnésium.	
$(CH^3CO^2)^2Mg.2Hexa.10H^2O$		
$I^2Ca.4Hexa.12H^2O$	Sels de Calcium.	
$(ClO^4)^2Ca.2Hexa.10H^2O$		
$(ClO^4)^2Ca.4Hexa.12H^2O$		
$(NO^3)^2Ca.2Hexa.10H^2O$		
$(ClO^4)^2Sr.2Hexa.10H^2O$	Sels de Strontium.	
$(NO^3)^2Sr.2Hexa.10H^2O$		
$(ClO^4)^2Ba.2Hexa.10H^2O$	Sels de Baryum.	Contitutions probables.
$I^2Ba.2Hexa.10H^2O$		
$3Cl^2Zn.2Hexa.8H^2O$	Sels de Zinc.	
$I^2Zn.2Hexa.8H^2O$		
$SO^4Zn.Hexa.8H^2O$		
$(CH^3CO^2)^2Zn.Hexa$		
$(NO^3)^2Zn.2Hexa.10H^2O$		
$3Cl^2Cd.1Hexa.12H^2O$	Sels de Cadmium.	
$Cl^2Cd.1Hexa.2H^2O$		
$(NO^3)^2Cd.1Hexa.2H^2O$		
$(CH^3CO^2)^2Cd.2Hexa.2H^2O$		
$Cl^2Hg.1Hexa$	Sels de Mercure.	
$(CN)^2Hg.1Hexa.3H^2O$		
$(CH^3CO^2)^2Hg.2Hexa$		

Les cations Gl, Cu, Mn, et Ni ont également fait l'objet de nos recherches. Avec le glucinium nous ne sommes pas parvenus à isoler de produit d'addition, tandis que les autres n'ont donné que les produits déjà décrits.

En outre nos essais ne permettent pas de confirmer la formation de trioxyméthylamine par hydrolyse de $Cl^2Ni.2$Hexaméthylène-tétramine.$10H^2O$ signalée par Duff et Bills.

N° 33. — Sur un prétendu isonitriloferrocyanure de sodium; par A. PERRET et A. GISLON.

(22.10.1931.)

Brunner a récemment décrit un mode opératoire conduisant, par une réaction en apparence très favorable, à un ferrocyanure de sodium présentant un anion cyanure de structure isonitrilique. Nous avons fait l'étude comparative de ses propriétés avec celles du ferrocyanure de sodium chimiquement pur et trouvé une parfaite identité s'étendant également à leurs roentgenogrammes.

L'application des méthodes physiques et chimiques à la question de la structure véritable des combinaisons contenant le groupement nitrile, tentée aussi bien sur l'acide cyanhydrique que sur ses sels, a conduit aux résultats suivants :

Nef (1) a conclu de ses recherches à la structure isonitrilique de l'acide cyanhydrique. Plus tard Wade (2) admit, par comparaison des propriétés physiques des nitriles avec celles de l'acide cyanhydrique, la forme nitrilique pour ce dernier. L'aptitude réactionnelle de cette molécule dans les synthèses organiques conduisit à l'hypothèse de l'existence d'un mélange de deux formes tautomères dont Enklaar (3) put obtenir les sels de mercure correspondants. Cependant ce dernier résultat d'une importance capitale a été mis en doute par les recherches de Coates, Hinket et Angel (4). Dans une récente étude de la cinétique de l'hydrolyse de l'acide cyanhydrique par l'acide chlorhydrique, Krieble et Nally (5) sont conduits à interpréter leurs résultats par l'hypothèse de la structure purement isonitrilique de cet acide. Cependant les méthodes permettant de faire avec le plus de certitude la distinction entre ces deux structures sont à l'heure actuelle la mesure du moment dipolaire et l'examen du spectre de Raman. O. Werner (6) conclut de la valeur du moment dipolaire à la structure purement nitrilique, tandis que Dadieu (7) conclut du spectre de Raman à la présence d'un mélange de deux formes tautomères, mais ne contenant à la température ordinaire qu'environ 1/2 0/0 d'acide isocyanhydrique.

Si l'on est éclairé sur la question de la structure de l'acide cyanhydrique, c'est aux méthodes physiques qu'on le doit, mais malheureusement elles ne peuvent pas s'appliquer au cas de ses sels. On est réduit à recourir à l'examen de leur comportement chimique.

Marsch (8) admit pour CNK une structure isonitrilique tandis que Wade (9) lui assigne la structure nitrilique. K. A. Hoffmann et Bugge (10) reconnaissent l'impossibilité de faire la distinction entre ces deux structures par l'examen des seules propriétés chimiques. H. Guillemard (11) avait été conduit à la même conclusion par la constatation que l'alcoylation conduit inévitablement à l'obtention de mélanges contenant les représentants des deux structures. Cependant Hoffmann et Bugge pensent que l'hypothèse de la structure isonitrilique peut trouver quelque appui par l'examen de la tendance à la formation de complexes présentée par les nitriles et sonitriles organiques. Leurs recherches effectuées avec la phénylcarbylamine, l'éthylcarbylamine et les sels de platine bivalents montrent nettement que l'aptitude de ces molécules à la formation de composés d'addition est beaucoup plus grande que celle des nitriles. Ils concluent en admettant que l'origine de cette différence est à chercher dans la saturation moléculaire imparfaite des car-

(1) Nef, *Lieb. Ann.*, 1892, t. 270, p. 262.
(2) Wade, *Chem. Soc.*, 1902, t. 81, p. 1607.
(3) Enklaar, *Rec. Tr. Ch. P.-B.*, 1924, t. 42, p. 1000.
(4) Coates, Hinket et Angel, *Chem. Soc.* London, 1928, p. 540.
(5) Krieble et Nally, *Chem., Soc.*, 1929, t. 51, p. 3368.
(6) Werner, *Zeit. physik. Ch.* (B), 1929, p. 374.
(7) Dadieu, *Monatshefte*, 1931, t. 57, p. 437.
(8) Marsch, *Proc. Chem. Soc.*, 1903, t. 18, p. 248.
(9) Wade, *Proc. Chem. Soc.*, 1902, t. 18, p. 65.
(10) K. A. Hoffmann et Bugge, *D. ch. G.*. 1907, t. 40, p. 1772.
(11) H. Guillemard, *C. R.*, 1907, t. 144, p. 326.

bylamines et que l'aptitude remarquable du cyanure de potassium à former des complexes doit lui être conférée par une structure isonitrilique.

Dans le cas des cyanures complexes du fer, Browning (12) admit que les anions cyanure sont liés à l'atome de fer sous leur forme isonitrilique. Plus récemment Hölzl (13) est conduit à cette même conclusion pour le cas de l'anion cobalticyanure pour expliquer l'impossibilité de former les imidoéthers correspondants à la présence des anions cyanure dans le complexe. Antérieurement pour interpréter les résultats obtenus dans des tentatives d'alcoylation des acides ferro, ferri- et cabalticyanhydrique, Hartley (14) et Burrow-Turner (15) ont déjà eu recours à cette même hypothèse. La présence des fonctions isonitriliques se trahit par une forte odeur de carbylamine lors de l'alcoylation par l'action de CH^3I sur les sels d'Ag des acides complexes. On peut remarquer ici que cette observation n'est pas une preuve de la préexistence de cette structure, car le seul fait d'employer le sel d'argent conduit nécessairement à l'obtention de nitriles des deux formes.

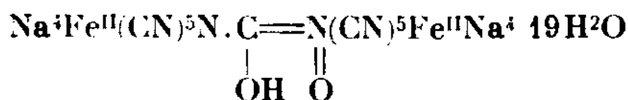
Pour les cyanures simples et complexes, il n'y a encore aucun moyen qui permette de caractériser avec certitude la structure du groupement -CN et en particulier dans le cas des cyanures complexes la difficulté est encore accrue par suite de l'effet particulier de la liaison coordinative.

En 1930, R. Brunner (16) a décrit une méthode d'obtention d'un ferrocyanure de sodium dont un des anions cyanure doit présenter la structure isonitrilique comme conséquence de la transformation intramoléculaire conduisant à sa formation.

Ce produit est très semblable au ferrocyanure de sodium normal. Il en a la composition et en diffère dans ses propriétés par la solubilité de son sel mixte de potassium et calcium. Comme il est d'une obtention facile, la connaissance approfondie de ses particularités réactionnelles pouvait être susceptible d'apporter une contribution importante à la question de la structure des anions cyanure, tant dans le cas des complexes que dans celui du cyanure de potassium.

C'est pour cette raison que nous avons repris les expériences de cet auteur.

M. Brunner a observé qu'en traitant une solution de nitroprussiate de Na par du formol à basse température en présence de soude caustique, on obtient un abondant précipité orangé auquel il a assigné la formule:

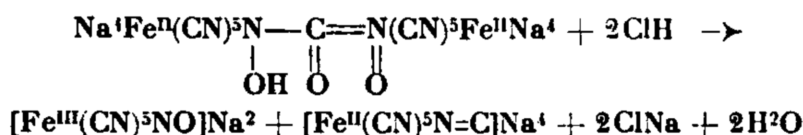


$$Na^4Fe^{II}(CN)^5N.\underset{\displaystyle |\atop OH}{C}{=}\underset{\displaystyle \|\atop O}{N}(CN)^5Fe^{II}Na^4\ 19H^2O$$

(12) Browning, *Chem. Soc.*, 1900, t. **77**, p. 1233.
(14) Hölzl, *Monatshefte*, 53/54, 1929, p. 237.
(14) Hartley, *Trans. Chem. Soc.*, 1914, p. 521.
(15) Burrow-Turner, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 145.
(16) R. Brunner, *Z. anorg. Chem.*, 1931, t. **190**, p. 384.

Par traitement à l'acide chlorhydrique il est aisément scindé en nitroprussiate de Na et en isonitriloferrocyanure par suite d'une anhydrisation et d'une oxydation internes.

La réaction est de la forme :



$$Na^4Fe^{II}(CN)^5N(OH)—C(=O)=N(=O)(CN)^5Fe^{II}Na^4 + 2ClH \rightarrow$$

$$[Fe^{III}(CN)^5NO]Na^2 + [Fe^{II}(CN)^5N{=}C]Na^4 + 2ClNa + 2H^2O$$

L'isonitriloferrocyanure de Na s'isole de la solution aqueuse en ajoutant de l'alcool éthylique. On parvient ainsi à un produit blanc en petites aiguilles présentant à l'analyse la composition $Fe(CN)^6Na^4.9H^2O$.

Il y a vraisemblablement lieu de faire quelques réserves sur la constitution du produit d'action du formol sur le nitroprussiate en solution alcaline, mais dans notre étude nous avons cherché uniquement à reproduire cet isonitriloferrocyanure pour en examiner les propriétés.

En suivant le mode opératoire de l'auteur, on parvient à l'isoler sans autre difficulté que quelque incertitude sur l'obtention du point neutre dans la scission du produit primaire par action de l'acide chlorhydrique. Après la précipitation à l'alcool, le produit que nous avons obtenu correspondait remarquablement bien à la description de l'auteur et d'autre part non moins bien à du ferrocyanure de sodium précipité de sa solution aqueuse par addition d'alcool.

Partie expérimentale.

Nous avons tout d'abord porté notre attention sur la réaction que l'auteur considère comme caractéristique de l'isonitriloferrocyanure, à savoir l'absence de précipité par traitement avec un mélange de $Cl^2Ca + ClK$.

Nous avons tout de suite remarqué que si l'on ne prend pas soin d'opérer sur des solutions de concentration appropriée, on peut se tromper grossièrement et observer d'emblée cette absence de précipitation de l'isonitriloferrocyanure. Mais si l'on opère avec une forte concentration de ce dernier, il apparaît un abondant précipité blanc tout comme avec le ferrocyanure pur.

Nous avons cherché à réaliser les conditions de concentration limite de précipitation avec le mélange de $ClK + Cl^2Ca$ pour l'un et l'autre de ces sels. En utilisant des solutions de concentration bien établie, on constate que les solubilités de ces deux sels mixtes de calcium et potassium sont pratiquement égales.

En particulier, en utilisant le mélange de 5 cm³ d'une solution $m/5$ de Cl^2Ca et 5 cm³ d'une solutiou $m/5$ de ClK auquel on ajoute 5 cm³ d'une solution $m/20$ de ferrocyanure de sodium hydraté ou le même volume d'une solution $m/20$ d'isonitriloferrocyanure, on observe dans les deux tubes après repos de 5 à 6 heures, la formation d'une même quantité de précipité, dont le volume ne varie du reste plus du tout.

Comme ce résultat a été observé plusieurs fois, il est évident que cette réaction n'est pas suffisante pour caractériser la présence de la fonction isonitrilique dans cette molécule.

Pour mettre en évidence une propriété différentiant ces deux produits, nous avons étudié leur comportement vis-à-vis de l'oxydation permanganique en solution acide et vis-à-vis de la réduction par l'hydrogène naissant en solution alcaline.

Le ferrocyanure de sodium de comparaison utilisé était le sel chimiquement pur des mines de Bouxwiller (Bas-Rhin).

Par l'oxydation permanganique en solution acide, effectuée sur une série de prélèvements d'isonitriloferrocyanure, nous avons été conduits à la conclusion qu'il se comporte exactement de la même façon que le ferrocyanure.

Par conséquent la présence de la fonction Isonitrile ne confère pas une altérabilité particulière au complexe vis-à-vis de cet oxydant.

Deux résultats numériques suffiront pour établir la divergence entre la théorie et l'expérience :

N° 1. Subst., $0^{gr},7369$, MnO^4K $n/10$: $15^{cm3},26$; subst. corresp. : $0^{gr},7377$; différence : $0^{gr},0008$, soit un excès d'environ 0,1 0/0.

N° 2. Subst., $0^{gr},9804$, MnO^4K $n/10$: $20^{cm3},30$; subst. corresp. : $0^{gr},9826$: différence : $0^{gr},0022$, soit un excès de 0,2 0/0.

L'amplitude de ces erreurs est du reste dans les limites de l'ordre de grandeur de celles de la méthode de dosage.

La réduction par l'hydrogène naissant a été effectuée en employant l'alliage de Devarda avec de la potasse à 10 0/0. La distillation a été poursuivie pendant 5 heures.

Les quantités d'ammoniac formées sont très petites et identiques si l'on emploie des poids d'isonitriloferrocyanure et de ferrocyanure de Na à peu près égaux. Leur ordre de grandeur atteint quelques dixièmes 0/0 de l'azote total.

L'aptitude réactionnelle de ces deux sels vis-à-vis de l'oxydation permanganique et de l'hydrogène naissant se manifestant de la même façon, nous avons pensé obtenir un effet différentiel en utilisant la réaction photochimique récemment décrite par Buchanan et Barsky (17) dans laquelle le ferrocyanure présente une coloration violette en présence de la cyanamide sous l'action de la lumière solaire.

En ajoutant à des solutions $m/5$ de ferrocyanure et d'isonitriloferrocyanure des volumes égaux d'une solution de cyanamide de calcium à 48 0/0, on observe l'apparition de la coloration violette caractéristique au bout de 5 heures à la lumière diffuse dans les deux cas. Ici encore il est impossible de saisir un effet différentiel susceptible de trahir la structure particulière de l'isonitriloferrocyanure. En outre, si l'on se reporte à l'interprétation de cette réaction, on doit admettre que la mobilité d'un des anions cyanure du complexe est la même dans les deux sels Elle serait donc indépendante de la structure nitrilique ou isonitriiique de ce constituant du complexe, ce qui semble assez peu vraisemblable étant donné l'aptitude réactionnelle des isonitriles.

(17) Buchanan et Barsky, *Z. angew. Chem.*, 1931, t. 44, p. 383.

La détermination de la limite de solubilité et les méthodes chimiques ayant quelque chance de présenter des différences d'aptitude réactionnelle entre ces deux sels n'en accusant aucune, nous avons eu recours à l'examen de leur rœntgenogramme obtenu par la méthode de Debye de la poudre cristalline.

Les deux sels ont été utilisés à l'état hydraté et ont donné des spectres identiques.

Les caractéristiques de ces deux rœntgenogrammes sont résumées dans les tableaux suivants :

Ferrocyanure de Na				*Isonitriloferrocyanure de Na*			
A	R	Intensité	$\frac{\theta}{2}$	A	R	Intensité	$\frac{\theta}{2}$
53,3	11,0	très intense	5° 50′	53,2	11,0	très intense	5° 50′
—	13,5	très faible	7° 6′	—	13,5	très faible	7° 6′
—	14,9	très faible	7° 48′	—	15,0	très faible	7° 51′
—	19,5	faible	10° 3′	—	19,2	faible	9° 54
—	20,6	faible	10° 34′	—	20,5	faible	10° 31′
—	22,0	faible	11° 13′	—	21,7	faible	11° 4′
—	25,5	intense	12° 47′	—	25,5	forte	12° 47′
—	29,5	faible	14° 29′	—	29,3	faible	14° 29′
—	31,1	très faible	15° 6′	—	31,1	très faible	15° 6′
—	32,6	très faible	15° 44′	—	32,6	très faible	15° 44′
—	34,5	très faible	16° 27′	—	35,0	très faible	16° 29′

A = Distance de la plaque à l'objet en cm.

R = Rayon des cercles d'interférences en cm.

$\text{tg}\ \theta = \frac{R}{A}$; $\frac{\theta}{2}$ = Angle de diffraction.

L'identité des rœntgenogrammes de ces deux sels est conforme à celle de leur comportement chimique et souligne la parfaite similitude de leur constitution.

Conclusion.

Les dosages de Brunner l'ont conduit à attribuer à l'isonitriloferrocyanure la formule $Fe(CN^6)Na^4.9H^2O$. Il est d'autre part bien certain que par cristallisation dans l'eau, le ferrocyanure de sodium présente à la temp. ordinaire la composition $Fe(CN)^6Na^4.10H^2O$.

Nos recherches bibliographiques ont fourni cependant l'indication de l'existence d'un ferrocyanure à 9 molécules d'eau. Il n'y a donc pas lieu d'attribuer une grande importance à la petite divergence dans l'hydratation trouvée par Brunner surtout si l'on tient compte du fait que la cristallisation est effectuée en présence d'une forte teneur en alcool.

Nous pouvons conclure que malgré l'élégance de l'explication donnée de la formation de l'isonitriloferrocyanure de Na, le sel obtenu en suivant le mode opératoire décrit par M. Brunner n'est pas autre chose que du ferrocyanure de sodium normal identique

à celui que l'on prépare industriellement par dédoublement des masses d'épuration du gaz d'éclairage.

(Ecole supérieure de Chimie de la ville de Mulhouse.)

Nota. — Ces rœntgenogrammes ont été obtenus en utilisant un tube Siemens Phœnix avec anticathode de cuivre. Tension utilisée 40 K. V. Durée d'exposition 5 heures.

34. — Sur la décomposition par l'eau des bromures de bases de Schiff; par Jean TURCAN.

(2.11.1931.)

Les théories ioniques laissent prévoir chez les bases $R.CH^2.CH{=}NR'$ une tautomérie imine- énamine, que confirme l'hydrolyse anormale de leurs bromures.

Alors que les bromures des bases $\gt C.CH{=}NR'$ régénèrent l'aldéhyde avec formation de bromamine ou d'amine bromée dans le noyau, les bromures énamiques redonnent l'amine et conduisent à un aldéhyde α-bromé.

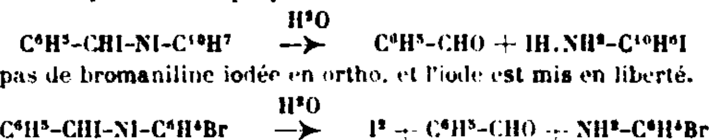
On s'explique ainsi la diversité des modes de décomposition par l'eau des bromures des bases de Schiff.

L'action du brome sur les bases de Schiff en milieu rigoureusement anhydre conduit aux dérivés d'addition normalement attendus. Les bromures R.CHBr.NBr.R' ainsi obtenus sont caractérisés par une grande mobilité de l'halogène; ils sont très facilement décomposables par l'eau et s'altèrent rapidement à l'air humide. Aussi la bromuration de ces bases, effectuée au sein de solvants insuffisamment anhydres, a-t-elle souvent conduit à des résultats variables avec le solvant utilisé [1] dont la complexité est vraisemblablement liée à la bromuration des produits d'hydrolyse des bases

Hantzsch (2) donna ainsi de l'action du brome sur la benzylidène-aniline une interprétation erronée, comme l'a montré M. Berg [3] qui mit en évidence l'influence de la nature des radicaux R et R' sur la décomposition des bromures. Alors qu'au contact de l'eau le bromure de benzylidène-aniline conduit au bromhydrate de *p*-bromaniline et régénère l'aldéhyde benzoïque, les bromures d'isobutylidène-isobutylamine, d'isobutylidène-aniline, de benzylidène-isobutylamine et de benzylidène-benzylamine se comportent tout autrement, donnant soit un aldéhyde α-bromé, soit une bromamine. La diversité des produits auxquels conduisent ces décompositions m'a paru offrir un certain intérêt et justifier une généralisation des résultats obtenus par M. Berg.

Les bromures d'amylidène-amylamine, d'isobutylidène-*p*-bromaniline, de benzylidène-α-naphtylamine et de benzylidène-*p*-bromaniline, que j'ai ainsi été amené à préparer, se comportent nettement à l'image des bromures précédents; le tableau ci-après, qui groupe les différentes réactions étudiées, met en évidence les trois modes suivant lesquels les bromures des bases de Schiff peuvent être décomposés par l'eau (Voir tableau).

TABLEAU

Type de la base		Bromures de	Produits obtenus		Réactions de décomposition
R.CHBr.NBr.R — R alcoyle	R' alcoyle	Isobutylidène-isobutylamine (*)	Aldéhyde α-bromée + bromhydrate de l'amine		$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}CH\text{-}CHBr\text{-}NBr\text{-}CH^2\text{-}CH{<}\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} \xrightarrow{H^2O} \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}CBr\text{-}CHO + BrH.NH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{<}\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$
		Amylidène-Amylamine			$C^3H^7\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}NBr\text{-}C^5H^{11} \xrightarrow{H^2O} C^3H^7\text{-}CHBr\text{-}CHO + BrH.NH^2\text{-}C^5H^{11}$
	R' aryle	Isobutylidène-aniline (*)			$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}CH\text{-}CHBr\text{-}NBr\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{H^2O} \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}CBr\text{-}CHO + BrH.NH^2\text{-}C^6H^5$ (**)
		Isobutylidène-p-bromaniline			$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}CH\text{-}CHBr\text{-}NBr\text{-}C^6H^4Br \xrightarrow{H^2O} \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}CBr\text{-}CHO + BrH.NH^2\text{-}C^6H^4Br$ (**)
R aryle	R' alcoyle	Benzylidène-isobutylamine (*)	Aldéhyde + BrH	+ Bromamine	$C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}NBr\text{-}CH^2\text{-}CH{<}\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} \xrightarrow{H^2O} C^6H^5\text{-}CHO + BrH + NBrH\text{-}CH^2\text{-}CH{<}\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$
		Benzylidène-benzylamine (*)			$C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}NBr\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{H^2O} C^6H^5\text{-}CHO + BrH + NBrH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$
	R' aryle	Benzylidène-aniline (*)		+ Amine bromée dans le noyau (***)	 $C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}NBr \xrightarrow{H^2O} C^6H^5\text{-}CHO + BrH.NH^2$ Br
		Benzylidène-α-naphtylamine			$C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}NBr \xrightarrow{H^2O} C^6H^5\text{-}CHO + BrH.NH^2$ Br
		Benzylidène-p-bromaniline			$C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}NBr$ Br $\xrightarrow{H^2O} C^6H^5\text{-}CHO + BrH.NH^2$ Br Br

(*) Etudiés par M. Berg [3].
(**) Des réactions secondaires amènent à des dérivés bromés dans le noyau.
(***) La décomposition des iodures correspondants se fait d'une manière analogue, mais ne donne pas toujours lieu au passage de l'halogène dans le noyau, l'iode ne passant pas en ortho lorsque l'hydrogène en para est déjà substitué : si l'on obtient bien, en même temps que l'aldéhyde et l'hydracide, une iodo-naphtylamine en décomposant par l'eau l'iodure de benzylidène-α-naphtylamine :

$$C^6H^5\text{-}CHI\text{-}NI\text{-}C^{10}H^7 \xrightarrow{H^2O} C^6H^5\text{-}CHO + IH.NH^2\text{-}C^{10}H^6I$$

l'iodure de benzylidène-p-bromaniline ne donne pas de bromaniline iodée en ortho, et l'iode est mis en liberté.

$$C^6H^5\text{-}CHI\text{-}NI\text{-}C^6H^4Br \xrightarrow{H^2O} I^2 + C^6H^5\text{-}CHO + NH^2\text{-}C^6H^4Br$$

Il semble à première vue que l'on arrive à des résultats extrêmement différents suivant le type de la base, le brome pouvant soit se fixer sur un reste aldéhydique gras avec formation d'aldéhyde bromé et libération de la base, soit passer dans le noyau d'une amine phénolique en régénérant l'aldéhyde, soit enfin rester uni à l'azote sous forme de bromamine.

On voit cependant que dans chaque cas, un des corps — aldéhyde, amine — ayant servi à constituer la base est récupéré, tandis que l'on obtient, par élimination d'acide bromhydrique, un dérivé bromé de l'autre. La décomposition des bromures peut donc se ramener aux deux types suivants :

a) Si la base dérive d'un aldéhyde gras, celui-ci est bromé et l'on retrouve l'amine sous forme de bromhydrate.

b) Dans le cas contraire, le brome ne peut que rester fixé sur le reste de la fonction amine, qui intervient seul; l'aldéhyde est alors libéré et, suivant que l'amine dont provient la base est acyclique ou non, le départ d'acide bromhydrique amène la formation d'une bromamine ou d'une amine bromée dans le noyau, le passage de l'halogène dans celui-ci étant facilité par la présence d'une substitution NH^2.

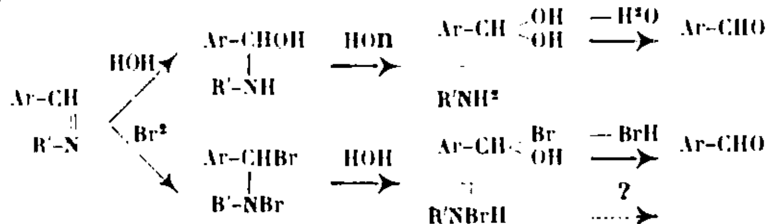
La nature de l'aldéhyde paraît donc orienter la décomposition du bromure, quelle que soit la nature de l'amine.

Ces résultats peuvent facilement s'interpréter en admettant que l'élimination d'acide bromhydrique se fait dans tous les cas aux dépens du brome fixé sur le carbone, le brome fixé sur l'azote donnant toujours — au moins temporairement — uue bromamine. Il se forme d'ailleurs, quel que soit le cas considéré, un aldéhyde, bromé ou non, et, celui-ci ne pouvant prendre naissance qu'aux dépens de l'oxygène de l'eau, l'hydrolyse entraîne nécessairement la fixation d'un oxhydryle sur le carbone.

D'autre part, étant donnée la fragilité du lien qui unit ici le carbone et l'azote, le bromure s'hydrolyse vraisemblablement suivant le même processus que la base, par rupture de la liaison $\rangle C—N\langle$ et fixation d'oxhydryle et d'hydrogène de part et d'autre (4). La scission de la molécule donne alors le complexe

(4) On peut en effet admettre que l'hydrolyse de la base s'opère en deux stades, avec formation intermédiaire d'un hydrate — que l'on peut d'ailleurs obtenir, suivant les conditions expérimentales [4] au cours de la préparation de la base. — Cet hydrate est à son tour hydrolysé et donne un de ces α-glycols spéciaux que l'on considère comme des hydrates d'aldéhydes.

Le parallélisme des processus d'hydrolyse est alors très net. On a par exemple :



$R_1-CH<^{Br}_{OH}$ qui conduit à l'aldéhyde (5) par une élimination d'hydracide analogue à celle qui se produit chez les bromures des formes énoliques des bromures d'acides [5].

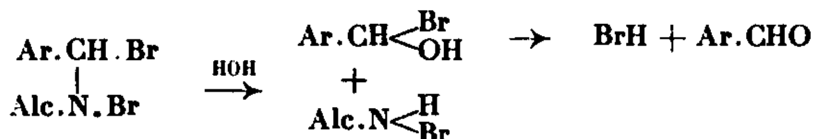


Quant au dérivé azoté que l'on obtient en même temps, il dépend essentiellement de la nature de l'amine et de l'aldéhyde.

I. Bases dérivées d'aldéhydes aromatiques.

L'hydrolyse des bromures Ar.CHBr.NBrR' entraîne la formation du complexe $Ar-CH<^{Br}_{OH}$ qui, par perte d'acide bromhydrique, permet ici de récupérer l'aldéhyde dont provient la base, tandis que le brome reste uni à l'azote sous forme d'une bromamine, dont la stabilité est évidemment fonction de la nature de l'amine.

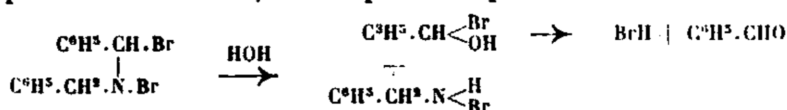
A) *La base dérive d'une amine aliphatique.* — La bromamine étant alors la forme la plus stable que l'on puisse obtenir dans les conditions de l'expérience, sera le terme final de la réaction, qui pourra par suite se présenter ainsi (6) :



B) *La base dérive d'une amine phénolique.* — Dans ce cas, la bromamine formée, très instable, donne immédiatement lieu à la transposition classique, le brome fixé sur l'azote passant dans le noyau suivant les lois habituelles des substitutions benzéniques : il se placera donc en para par rapport au radical NH^2, à moins que cette position ne soit déjà occupée; il se fixerait alors en ortho dans le cas où le noyau serait déjà substitué en para par un atome de brome (7).

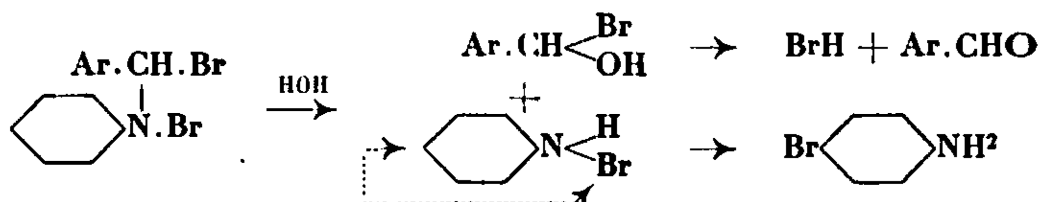
(5) R_1 peut d'ailleurs, comme on le verra, contenir lui-même du brome. C'est alors un aldéhyde bromé que l'on obtient.

(6) La décomposition du bromure de benzylidène-benzylamine [3] qui se fait suivant le mode précédent, la benzylamine se comportant comme une amine grasse à cause du méthylène intercalé entre le noyau et le groupement fonctionnel, donne par exemple :



(7) La transposition analogue semble se produire beaucoup plus difficilement chez les iodures. L'iode fixé sur l'azote doit encore amener la formation d'une iodamine qui se décompose immédiatement avec passage de l'iode dans le noyau (cas de la benzylidène-α-naphtylamine) mais, dans le cas de la benzylidène-*p*-bromaniline, l'iode se refuse à

La réaction de décomposition, dont la première phase ne se distingue en rien de la réaction précédente, pourra par exemple (8) se formuler :



II. Bases dérivées d'aldéhydes aliphatiques.

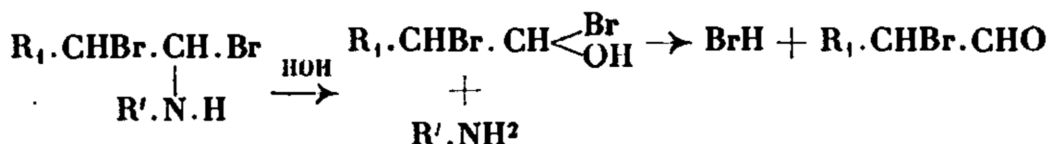
L'hydrolyse des bromures de ces bases conduisant toujours à un aldéhyde α-bromé, il peut paraître anormal que le brome passe sur le reste aldéhydiqne plutôt qne dans le noyau de l'amine, lorsque celle-ci est phénolique.

Le fait qne l'on n'obtient pas ici de dérivé bromé de l'amine semble indiquer que le corps soumis à l'hydrolyse ne contient pas de brome fixé directement sur l'azote. Il est de même assez naturel d'interpréter la formation d'un aldéhyde α-bromé par la préexistence du brome sur le carbone voisin du groupement fonctionnel, avant toute hydrolyse.

Cela revient à attribuer aux bromures de ces bases la formule $R_1.CHBr.CHBr.NHR'$ et non $R_1.CH^2.CHBr.NBr.R'$, ce qui les fait dériver de bases ayant échangé leur double liaison >C=N— contre une liaison éthylénique.


$$R_1.CH^2.CH{=}N.R' \rightarrow R_1.CH{=}CH.NHR'$$

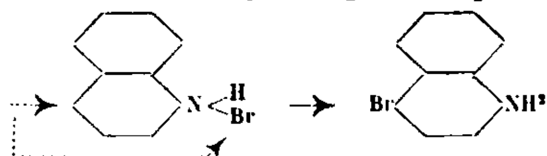
Leur hydrolyse, qui respecte la première substitution, peut alors être représentée par le schéma :



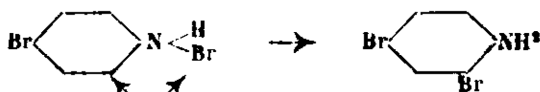
Elle est bien dans tous les cas indépendante de la nature de l'amine.

occuper la position ortho d'un noyan benzénique déjà substitné en para; il y a départ d'iode et régénération de l'amine.

(8) On a de même, dans un noyau naphtalénique :



Si le noyau est déjà substitué en para, c'est en ortho qne se fait le transposition.



Isomérisation de la base.

La mobilité relativement grande de la liaison $>C=N-$, qui se prête à des équilibres tantomériques dont on connaît à l'heure actuelle de nombreux exemples, peut justifier l'hypothèse d'une isomérisation des bases $R_1.CH^2.CH=N.R'$ que conduit à admettre l'hydrolyse anormale de leurs bromures.

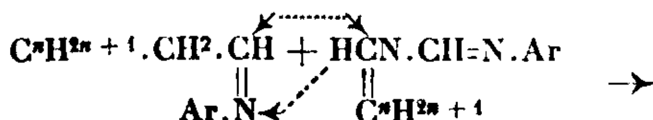
I. Une isomérisation du même genre a déjà [6] été constatée chez des corps de formules extrêmement voisines, les cétimines $R.CR'=NH$ dont la stabilité est également fonction de la nature des radicaux R et R' : les cétimines $R_1.CH^2.CR'=NH$ dans lesquelles un des carbones reliés au groupement fonctionnel est porteur d'hydrogène, peuvent en effet se comporter comme des isocétimines $R_1.CH=CR'.NH^2$; une étude plus récente [7] de ce cas très voisin du cas envisagé, a montré l'existence entre ces deux formes d'un état d'équilibre rappelant l'équilibre cétone-énol.

Il semblerait cependant que la tautomérie envisagée chez les bases de Schiff ne fût pas absolument comparable à la tautomérie céto-énolique, la forme énamique paraissant prévaloir nettement. Il en est de même chez les cétimides $R.CO.CH^2.CR'=NR''$ provenant de l'action des acétylcétones sur les amines, qui existent principalement [8] sous la forme $R.CO.CH=CR'.NHR''$. Short et Watt [9] ont d'ailleurs constaté une prédominance de la forme énamique chez les cétimines substituées; leurs réactions anormales sur les magnésiens et leur étude réfractométrique ont en effet permis d'attribuer aux cétone-aniles grasses $R_1.CH^2.CR'=NR''$ la formule $R_1.CH=CR'.NHR''$.

L'examen spectrochimique [8] a fait également attribuer aux imines de Wieland et Dorrer [10] $R.CHR'.CH=NH$ la formule $R.CR'=CH.NH^2$ que leur avait primitivement donnée Claisen [11]. La forme énamique prévaudrait encore chez les produits de condensation avec les bases des oxyméthylène-cétones $\begin{matrix}O=C(CH^3)\\O=C(CH^3)\end{matrix}>CH.CH=NR$ qui auraient bien la structure $\begin{matrix}O=C(CH^3)\\O=C(CH^3)\end{matrix}>C=CH.NHR$ qu'avait envisagée Claisen [12].

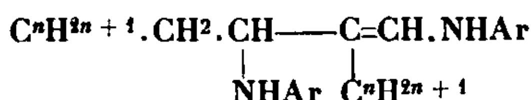
II. Si les transpositions précédentes viennent à l'appui de l'hypothèse d'une tautomérisation des aldimines substituées, celle-ci se trouve de plus singulièrement corroborée par le fait qu'une liaison éthylénique a depuis longtemps [13] été mise en évidence, sinon sur les bases de Schiff elles-mêmes, du moins sur leurs produits de condensation.

Von Miller et Plöchl [14] ont montré que la polymérisation si facile des bases dérivées d'amines aromatiques et d'aldéhydes gras pouvait se faire par une pseudo-aldolisation du reste aldéhydique, une des molécules cédant un hydrogène fixé en α au reste aldéhydique de l'autre :

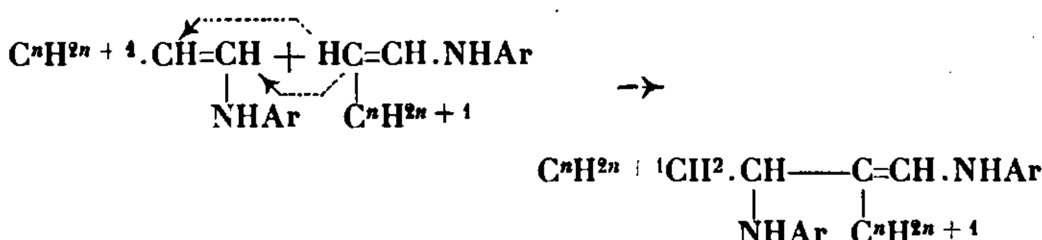




L'addition de brome à la double liaison des dimères donne cependant des bromures que leurs propriétés différencient nettement des bromures des bases monomoléculaires; cette réaction et l'existence de dérivés dinitrosés conduisirent Eibner [13] à attribuer une liaison éthylénique aux bases dimoléculaires, dont les formules relèvent par suite du type :



La formation du dimère bisecondaire s'interprète facilement par une condensation de deux molécules de base intervenant sous la forme énamique, comme :



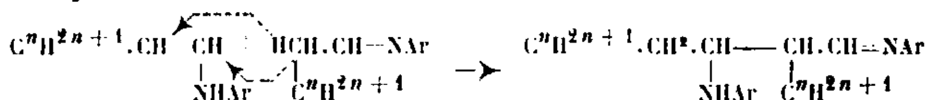
Il est cependant possible que la condensation précède l'isomérisation de la double liaison $\rangle C{=}N-$ en liaison éthylénique. Bien que les polymères aient très généralement le caractère de bases bisecondaires, ils peuvent en effet présenter exceptionnellement [15] le caractère de bases secondaires-tertiaires (9).

La condensation se fait d'ailleurs, la plupart du temps, avec une extrême rapidité (à tel point qu'il est souvent impossible d'obtenir la base monomoléculaire) alors que l'isomérisation peut demander un certain temps. C'est ainsi que les dimères de l'isoamylidène-aniline et de l'isoamylidène-*p*-toluidine présentent les caractères de bases secondaires-tertiaires, bien que leur réduction amène aux produits d'hydrogénation des bases éthyléniques correspondantes [16].

De même, les condensations avec l'aniline de l'aldol et de l'aldol-aniline, qui devraient normalement donner le dimère secondaire-tertiaire, conduisent au contraire au dimère bisecondaire [13], ce que l'on peut expliquer avec Eibner par la formation intermédiaire du dimère secondaire-tertiaire (10).

Les polymères des bases de Schiff, quel que soit d'ailleurs le

(9) Rien n'empêche toutefois d'admettre que la formation du dimère secondaire-tertiaire fasse encore intervenir une molécule de la forme énamique. On aurait alors :

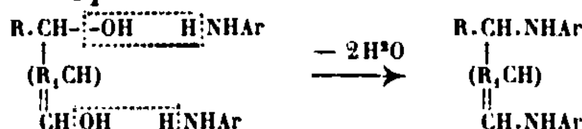


processus de la polymérisation, présentent donc la même isomérisation de la liaison >C=N en liaison éthylénique, et la même migration d'un hydrogène fixé en α que nous avons admises chez les bases monomoléculaires.

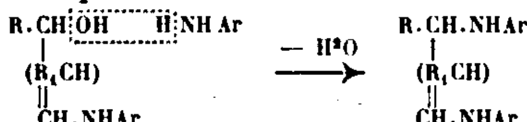
III. Cette migration de l'hydrogène est probablement liée à l'hérédité aldéhydique (11) et ne doit rien avoir de spécifique. Elle rappelle du reste la tautomérie aldéhyde-énol et, à l'image de celle-ci, peut s'interpréter très simplement à la lumière des théories ioniques.

Soit en effet une base de Schiff du type $R_1.CH^2.CH{=}N.R'$. L'ionisation [17] d'un des hydrogènes du méthylène placé en α par rapport à la double liaison crée les ions $\overset{+}{H}$ et $R_1.\overset{-}{C}H.CH{=}N.R'$, cet anion prenant par induction la forme activée $R_1.\overset{-}{C}H.\overset{+}{C}H.\overset{-}{N}.R'$. Si l'ion $\overset{+}{H}$ vient de nouveau à se fixer sur l'ion tripolaire, il peut saturer l'un quelconque des deux pôles négatifs, les pôles non saturés se neutralisant pour former une double liaison : s'il reprend sa place primitive, ce sont les charges du carbone et de l'azote qui se neutralisent, et l'on retrouve la double liaison >C=N— de la base; s'il sature au contraire la charge négative de l'azote, c'est une liaison >C=C< qui se referme, et l'on obtient la forme tautomère de la base (12).

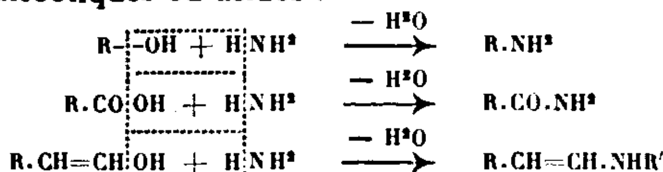
(10) On pourrait encore interpréter la réaction en faisant intervenir soit une forme énolique de l'aldol :



soit une forme énamique de l'aldol-aniline.

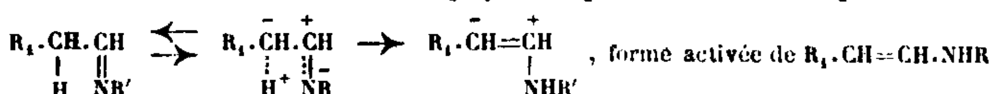


(11) L'isomérisation de l'aldéhyde pourrait même précéder sa condensation avec l'amine : la formation de la base rappellerait alors la formation d'amines et d'amides par condensation d'ammoniae avec les oxhydryles alcooliques ou acides :



Cette manière de voir se trouve d'ailleurs corroborée par la formation du dimère éthylénique par condensation de l'aldol ou de l'aldol-aniline avec l'aniline [13].

(12) On peut tout aussi bien expliquer la transposition de l'hydrogène en admettant que l'activation de la base se borne à un « relâchement polarisé » de l'une des liaisons [18]. Elle peut alors s'interpréter ainsi :



Le grand nombre des ions qui se trouvent en présence entraîne nécessairement une répartition statistique de l'ion $\overset{+}{H}$ sur chacun des pôles négatifs de l'anion et il s'établit entre les deux formes un état d'équilibre dont la nature dépend évidemment des mobilités relatives de l'hydrogène sur le carbone et sur l'azote, celles-ci variant elles-mêmes en fonction des radicaux de la base.

L'action du brome peut donc amener aux deux bromures $R_1.CH^2.CHBr.NBr.R'$ et $R_1.CHBr.CHBr.NHR'$; mais ce n'est qu'exceptionnellement qu'ils paraissent coexister, comme dans l'hydrolyse du bromure d'isobutylidène-aniline, qui, à côté de l'aldéhyde α-bromoisobutyrique et du bromhydrate d'aniline normalement attendus, donne, par une réaction secondaire du type étudié en premier lieu, l'aldéhyde isobutyrique et le bromhydrate de *p*-bromaniline [3]. Dans les autres cas, elle semble conduire uniquement, par une réaction anormale, au bromure de la forme tautomère $R_1.CHBr.CHBr.NHR'$, l'équilibre étant déplacé au profit de la forme dont le pouvoir réactionnel vis-à-vis du brome est le plus grand (13).

IV. L'isomérisation de la base n'est cependant possible que si le carbone voisin de la double liaison est hydrogéné. Il serait intéressant, à cet égard, d'hydrolyser les bromures des bases $(CH^3)_3{\equiv}C.CH{=}NR'$ dans lesquelles ce carbone appartient à un groupe butyle tertiaire. La transposition envisagée étant alors impossible (14) ces bromures, ne pouvant pas donner un aldéhyde bromé, conduiraient vraisemblablement, suivant la nature de l'amine, à une bromamine ou à une amine bromée dans le noyau.

Il n'y a donc plus à considérer les cas où les bases dérivent d'aldéhydes aromatiques ou gras, mais simplement ceux où le carbone placé en α par rapport à la double liaison est hydrogéné ou non : rien ne doit en effet distinguer les bases du type $\geqslant C{-}CH{=}N{-}$ des bases du type $\gtrdot C{-}CH{=}N{-}$, c'est-à-dire dérivées d'aldéhydes aromatiques, comme :



$$CH{\lessgtr}\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{-}CH\end{matrix}{\geqslant}C.CH{=}N.R'$$

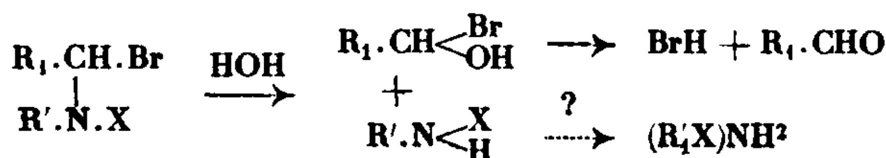
(13) Il est aussi possible que, par suite de la différence des mobilités relatives de l'hydrogène sur le carbone et sur l'azote, la desmotropie se réduise à une pseudomérie : l'état initial de l'allélotrope est en effet fonction de la nature de la base et peut correspondre à une très faible quantité de la forme labile, c'est-à-dire de la forme énamique, celle-ci conférant à l'hydrogène le maximum de mobilité. L'énamine apparaîtrait alors sous l'influence du brome, tautomérisant énergique, dont on connaît en particulier l'influence sur l'énolisation des formes cétoniques.

(14) Lorsque le radical R' est uni à l'azote par l'intermédiaire d'un méthylène, on voit facilement qu'il n'y a aucune possibilité de migration d'un hydrogène du méthylène, l'activation de la base $\geqslant C{-}CH{=}N{-}CH^2{-}R'$ entravant le départ d'un ion positif sur le carbone voisin de l'azote.

Conclusions.

Les processus d'hydrolyse étant identiques dans les deux cas considérés, rien d'autre, en définitive, ne différencie les deux types de décomposition que le passage du brome fixé sur l'azote sur le carbone voisin du groupement fonctionnel. On peut donc, la nature des radicaux variant seule, les représenter par un même schéma :

Convenons de représenter par $R_1.CHBr.NX.R'$ le bromure de la base $R.CH{=}NR'$, R_1 pouvant désigner soit le radical R de la base — X désignant un atome de brome — soit ce même radical substitué par le brome en α, X représentant alors un atome d'hydrogène. On a, quel que soit le cas envisagé :



ce qui donne bien, en même temps que l'acide bromhydrique, soit l'aldéhyde bromé et l'amine, soit l'aldéhyde et une bromamine, évidemment susceptible de passer à une forme plus stable.

Partie expérimentale.

Elle se réduira à peu de chose, plusieurs des résultats expérimentaux utilisés ayant été obtenus par M. Berg [3]. Je me suis borné à vérifier sur les bromures d'amylidène-amylamine et d'isobutylidène-*p*-bromaniline la production anormale d'un aldéhyde α-bromé ; quant aux bases dérivées du benzaldéhyde et d'amines phénoliques, j'ai considéré uniquement les cas d'un noyau naphtalénique et d'un noyau benzénique déjà substitué en para par le brome.

Les bromures étudiés ont tous été obtenus par addition en proportions équimoléculaires, d'une solution benzénique anhydre de brome à une solution de la base dans l'éther anhydre. En raison de leur altérabilité à l'air humide, l'essorage a été effectué dans un courant d'air sec et a immédiatement précédé le dosage du brome, qui n'est pas toujours très satisfaisant.

Leur hydrolyse s'est faite régulièrement, suivant les modes signalés par M. Berg.

1. *Bromure d'amylidène-amylamine.*

On verse peu à peu, en remuant constamment, la solution benzénique de brome dans la quantité calculée d'amylidène-amylamine en solution éthérée refroidie; la réaction est exothermique. Le précipité jaune, en paillettes, que l'on recueille est essoré à la trompe puis lavé à l'éther. Il dégage à l'air humide l'odeur irritante des aldéhydes bromés ; le fer et le cuivre lui enlèvent facilement son brome, très mobile.

L'eau le décompose lentement en se chargeant d'acide brom-

hydrique; il se sépare un liquide huileux orangé qui, après décantation et lavage à l'acide chlorhydrique, est séché sur chlorure de calcium; on obtient finalement une huile jaune clair, d'odeur forte et piquante, irritant les yeux. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal, et sa teneur en brome est celle d'un aldéhyde bromovalérianique.

Analyse. — (Carius) : Subst., 0gr,1530; BrAg, 0gr,1740. — Trouvé : Br 0/0, 48,39. — Calculé pour C^5H^9OBr : Br 0/0, 48.48.

Son brome, remarquablement stable, comme dans tous les aldéhydes α-halogénés [19] résiste à l'hydrolyse ainsi qu'à l'action de la soude et des sels d'argent. Une oxydation ménagée, opérée en chauffant le corps avec le double de son volume d'acide nitrique dilué, conduit enfin à l'acide α-bromovalérianique, qui a été caractérisé par son sel de baryum.

Le résidu de la décantation, traité par la soude, se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre que l'on distille puis traite par l'acide chlorhydrique. Une évaporation à sec abandonne de petits cristaux de chlorhydrate d'amylamine :

Analyse. — Subst., 0gr,2125; ClAg, 0gr,2454. — Trouvé : Cl 0/0, 28,57. — Calculé pour $C^5H^{14}NCl$: Cl 0/0, 28,74.

La décomposition par l'eau du bromure d'amylidène-amylamine a donc donné le bromhydrate d'amylamine et l'aldéhyde α-bromovalérianique.



$$C^3H^7.CH^2.CHBr.NBr.C^5H^{11} \xrightarrow{H^2O} C^3H^7.CHBr.CHO + BrH.NH^2.C^5H^{11}$$

2. *Bromure d'isobutylidène-aniline.*

L'action de l'eau sur le bromure d'isobutylidène-aniline donne bien, comme l'a indiqué M. Berg [3] l'aldéhyde α-bromoisobutyrique — que l'on extrait à l'éther après traitement chlorhydrique et que l'on caractérise aisément par son odeur, ses propriétés réductrices et sa teneur en brome — ainsi qu'un bromhydrate dont la soude déplace l'aniline. Ce dernier traitement laisse un résidu constitué par un peu de *p*-bromaniline provenant d'une réaction secondaire qui a été interprétée plus haut.

Cette réaction serait d'ailleurs beaucoup plus complexe si l'on ne prenait soin d'isoler préalablement la base de ses produits de polymérisation. Une distillation de la base sous pression réduite permet ici de la séparer sans difficulté du polymère, qui ne tarde pas à cristalliser en fines aiguilles soyeuses, solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène, et fondant à 140°. Celui-ci a déjà été signalé par von Miller et Plöchl [14] qui ont constaté une tendance générale à la polymérisation chez les bases dérivées d'amines aromatiques et d'aldéhydes gras, à tel point qu'il est la plupart du temps impossible d'isoler la forme monomoléculaire : l'isobutylidène-aniline serait l'une des rares bases de ce type dont la vitesse de polymérisation soit faible.

Traité par le brome, le dimère fournit un bromure stable, ne donnant pas trace d'aldéhyde bromé au contact de l'eau, ce qui est en accord avec l'existence de la liaison éthylénique attribuée

par Eibner aux bases dimoléculaires [13]. On conçoit en effet que l'hydrolyse d'un bromure provenant de la fixation d'une molécule de brome sur une liaison éthylénique ne conduise pas aux mêmes résultats que celle du bromure de la base de Schiff elle-même.

Il importe donc de purifier soigneusement de toute trace de produits de polymérisation les bases du type Alc.CH=N.Ar avant de fixer le brome, si l'on tient à éviter des réactions secondaires qui pourraient même, comme dans le cas suivant, masquer la réaction principale.

3. *Bromure d'isobutylidène-p-bromaniline.*

L'eau parait décomposer ce bromure suivant le même mode que le bromure précédent, bien que les difficultés rencontrées dans la préparation de la base en aient singulièrement compliqué l'étude.

a) *Isobutylidène-p-bromaniline.* — Cette base a été obtenue en chauffant au bain-marie des proportions équimoléculaires d'aldéhyde isobutyrique et de *p*-bromaniline jusqu'à liquéfaction du mélange. On obtient ainsi une huile orangée que l'on sèche sur fragments de soude, et qui ne tarde pas à brunir en devenant de plus en plus visquense. Elle est très soluble dans l'éther et le tétrachlorure de carbone, peu soluble dans l'alcool et le benzène, mais beaucoup plus soluble à chaud.

Sa viscosité augmentant avec le temps, il n'est pas douteux que l'on ait là un mélange de la base avec un de ces polymères que donnent les bases du type Alc.CH=N.Ar; la séparation de ces produits goudronneux a malheureusement présenté de sérieuses difficultés, et la base a dû être employée telle quelle.

b) *Action du brome.* — L'addition de la solution benzénique de brome à une solution éthérée du corps précédent détermine la formation d'un précipité jaune, d'odeur irritante, soluble dans l'alcool, mais très peu soluble dans l'éther et le benzène, c'est-à-dire présentant tous les caractères de solubilité des bromures de bases de Schiff.

Sa teneur en brome présente un excès de 7 0/0 sur la théorie :

Analyse. — (Carius) : I. Subst., 0gr,2145 ; BrAg, 0gr,3345. — II. Subst., 0gr,2809; BrAg, 0gr,4400. — Trouvé : I. Br 0/0, 66,36. — II. Br 0/0, 66,65. — Calculé pour $C^{10}H^{12}NBr^{3}$: Br 0/0, 62,18.

Le bromure est donc, comme il était à prévoir, mélangé aux produits de bromuration des polymères de la base et son hydrolyse est par suite très complexe; on peut cependant reconnaître la présence des corps normalement attendus. En effet, chauffé en présence d'eau, le bromure blanchit et lui communique une réaction acide, en dégageant l'odeur caractéristique de l'aldéhyde bromo-isobutyrique. La soude déplace à chaud du résidu la *p*-bromaniline sous forme d'une huile brune qui donne par refroidissement des cristaux fondant à 65° après purification dans l'alcool (15).

(15) Le même traitement permet également d'obtenir des aiguilles fondant à 78° après cristallisation dans l'éther, et qui constituent vraisemblablement la dibromo-2.4-aniline provenant de réactions secondaires.

Cette décomposition, malgré sa complexité, semble bien amener encore la formation d'un aldéhyde bromé aux dépens du bromure de la base non encore polymérisée, dont la décomposition pourrait par suite se représenter ainsi :


$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}>CH.CHBr.NBr.C^6H^4Br \xrightarrow{H^2O} \genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}>CBr.CHO + BrH.NH^2.C^6H^4Br$$

4. *Bromure de benzylidène-α-naphtylamine.*

L'action du brome sur la benzylidène-α-naphtylamine s'opère dans les mêmes conditions que précédemment; elle amène la précipitation d'une poudre jaune brun, insoluble dans l'éther, le benzène et le sulfure de carbone et se décomposant à l'air humide en dégageant l'odeur du benzaldéhyde.

Analyse. — (Carius) : Subst., 0gr,2271; BrAg, 0gr,2239. — Trouvé : Br 0/0, 41,95. — Calculé pour $C^{17}H^{13}NBr^2$: Br 0/0, 40,92.

Au contact de l'eau, le bromure ne se dissout pas, mais lui communique immédiatement une forte réaction acide, et se décolore en libérant l'aldéhyde benzoïque.

Le résidu, traité par la soude, donne une base difficilement soluble dans l'eau, même à chaud. On reprend par l'éther, puis par l'acide chlorhydrique alcoolique et l'on obtient enfin, après nouvelle addition de soude, de fines aiguilles blanches, brunissant à l'air, dont l'odeur rappelle celle de l'α-naphtylamine. La base ainsi obtenue est une amine bromée, car elle est diazotable et dégage du brome lorsqu'on l'oxyde par le mélange chromique. Elle fond à 102°, ce qui en fait une bromo-4.α-naphtylamine.

Dans cette décomposition, le brome fixé sur l'azote passe donc dans le noyau et la réaction peut se représenter par :


$$C^6H^5.CHBr.NBr.C^{10}H^7 \xrightarrow{H^2O} C^6H^5.CHO + BrH.NH^2.C^{10}H^6Br$$

5. *Bromure de benzylidène-p-bromaniline.*

L'addition d'une solution éthérée de benzylidène-*p*-bromaniline à la quantité calculée d'une solution benzénique de brome amène peu à peu la décoloration de celle-ci et la précipitation progressive (16) du bromure. On obtient ainsi, après évaporation des solvants sous pression réduite, des paillettes jaune d'or qu'on lave à l'éther et que l'on essore dans un courant d'air sec. Elles sont très peu solubles dans l'éther, le benzène et le sulfure de carbone, mais très solubles à froid dans l'alcool absolu, et fondent en se décomposant à 130° (bloc Maquenne).

Analyse. — I. (Carius) : Subst., 0gr,2244; BrAg, 0gr,3055. — II. (Baubigny-Chavanne) : Subst., 0gr,1980; BrAg, 0gr,2688. — Trouvé: I. Br 0/0, 57,93. — II. Br 0/0, 57,77. — Calculé pour $C^{13}H^{10}NBr^3$: Br 0/0, 57,14.

(16) Une partie du bromure passe toujours à travers le büchner et précipite ultérieurement.

Très sensible à l'humidité, le bromure se décompose peu à peu en dégageant l'odeur du benzaldéhyde ; une partie du brome d'addition passe alors dans le noyau, ainsi que le montre un dosage effectué en enlevant ce brome, très mobile, par un réducteur (ammoniac) et en précipitant ensuite l'acide bromhydrique par le nitrate d'argent nitrique.

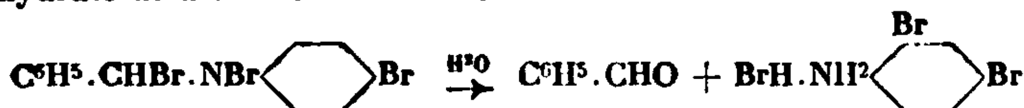
Analyse. — Subst., $0^{gr},2277$; BrAg, $0^{gr},1694$. — Trouvé : Br 0/0, 31,66. — Calculé pour $(C^{13}H^{10}NBr)Br^2$: Br 0/0, 38,09.

Une partie du brome d'addition, 16 0/0 environ, s'était donc au moment du dosage transportée dans le noyau, où elle se trouvait dissimulée.

Au contact de l'eau, le bromure se décolore et l'eau se charge d'acide bromhydrique en même temps qu'apparaît le benzaldéhyde. On chasse celui-ci par distillation après addition d'acide chlorhydrique et l'on obtient par refroidissement des cristaux de chlorhydrate qui, traités par la soude, abandonnent de fines aiguilles fondant à 81° après deux cristallisations dans l'éther. Leur point de fusion et leur teneur en brome sont ceux de la dibromo-2.4-aniline.

Analyses. — (Carius) : Subst., $0^{gr},1658$; BrAg, $0^{gr},2485$. — Trouvé : Br 0/0, 63,78. — Calculé pour $C^6H^5NBr^2$: Br 0/0, 63,75.

L'eau décompose donc ce bromure en benzaldéhyde et en bromhydrate de dibromo-2.4-aniline.



La migration du brome dans le noyau aminé des bases du type Ar.CH=N.Ar se faisant ordinairement en para, le cas où cette position est déjà occupée par un atome de brome, n'est pas sans présenter quelque intérêt : le brome, comme on le voit, se fixe alors en ortho sur le noyau benzénique *p*-bromé.

Résumé.

En résumé, l'hydrolyse des bromures des bases de Schiff conduit toujours aux produits présentant le maximum de stabilité. La diversité des modes de décomposition est plus apparente que réelle, et les réactions anormales des bromures des bases dérivées d'aldéhydes aliphatiques s'expliquent par une tautomérie imine-énamine, la double liaison >C=N— se transformant en liaison éthylénique.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

1. FRANZEN et EIDIS, *J. prakt. Chem.*, 1913, t. 88, p. 755. — FRANZEN et HENGLEIN, *J. prakt. Chem.*, 1915, t. 91, p. 245. — FRANZEN et AASLUND, *J. prakt. Chem.*, 1917, t. 95, p. 160. — FRANZEN, WEGRZYN et KRITSCHEWSKY, *J. prakt. Chem.*, 1917, t. 95, p. 374.
2. A. HANTZSCH, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 2773.
3. A. BERG, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, t. 37, p. 637.

4. CARRÉ et BARANGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. 43, p. 73. — A. LEEDS, *D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 287.
5. O. ASCHAN, *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 1913; *Ibid.*, 1913, t. 46, p. 2162.
6. MOUREU et MIGNONAC, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1395.
7. MIGNONAC et DU COUÉDIC de KÉRÉRAN, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 671. — G. MIGNONAC, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, p. 435.
8. Von AUWERS et SUSEMIHL, *D. ch. G.*, 1930, t. 63, p. 1072.
9. SHORT et WATT, *Chem. Soc.*, 1930, p. 2293.
10. WIELAND et DORRER, *D. ch. G.*, 1925, t. 58, p. 818.
11. L. CLAISEN, *Lieb. Ann.*, 1897, t. 297, p. 7.
12. L. CLAISEN, *Lieb. Ann.*, 1894. t. 281, p. 355.
13. A. EIBNER, *Lieb. Ann.*, 1901, t. 318, p. 66.
14. Von MILLER et PLÖCHL, *D. ch. G.*, 1892, t. 25, p. 2020. — *Ibid.*, 1898, t. 29, p. 1462.
15. G. MOZDZYNSKI, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 1466. — EIBNER et AMANN, *Lieb. Ann.*, 1903, t. 329, p. 210.
16. EIBNER et PURUCKER, *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 3658.
17. T. LOWRY, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 905. — PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 49, p. 194.
18. G. DUPONT, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1101. — *Ibid.*, 1931, t. 49, p. 453.
19. A. KIRRMANN, *Ann. Chim.* 1929, t. 11, p. 223.

(Faculté des Sciences de Marseille —
Laboratoire de Chimie générale.)

N° 35. — Sur les iodures des bases de Schiff aromatiques; par Jean TURCAN

(2.11.1931.)

L'hydrolyse des iodures des bases $C^6H^5.CH{=}N.Ar$ a été comparée à celle des bromures correspondants. Il y a toujours régénération de l'aldéhyde, mais la migration de l'halogène paraît s'effectuer plus difficilement, l'iode ne passant pas en ortho dans un noyau benzénique déjà substitué en para.

L'action de l'iode sur les bases de Schiff, étudiée pour la première fois par Hantzsch (1) sur la benzylidène-aniline lui servit en quelque sorte de vérification des caractères de non saturation présentés par cette base. Dés produits d'addition iodés d'imines et imines substituées complexes furent plus tard obtenus par Piutti (2) qui se borna à constater leur dissociation par l'eau.

Les iodures des bases de Schiff étaient loin d'offrir le même intérêt que les bromures, à l'image desquels ils doivent se comporter. Il était cependant intéressant d'étudier parallèlement leurs hydrolyses dans un cas très particulier.

L'hydrolyse des bromures, dans laquelle la nature du reste aldéhydique joue un rôle très important, comme il a été montré précé-

(1) A. HANTZSCH, *D. ch. G*, 1890, t. 23, p. 2773.
(2) A. PIUTTI, *Gazz. chim. Ital.*, II, t. 25, p. 518.

demment (3), peut se faire suivant des processus très différents; mais si l'on considère uniquement les bromures des bases $\gt C.CH=N.Ar$ dans lesquelles le carbone placé en α par rapport à la double liaison n'est pas hydrogéné, ce qui est précisément le cas des bases $\geqslant C.CH=N.Ar$ dérivées d'aldéhydes aromatiques, leur hydrolyse amène toujours la régénération de l'aldéhyde et le passage du brome dans le noyau. La migration du brome, facilitée par la présence d'une substitution NH^2, s'effectue en para ou en ortho suivant que la première de ces positions est libre ou se trouve déjà substituée par un atome de brome.

On pouvait dès lors se demander si, dans l'hydrolyse des iodures $\geqslant C.CHI.NI.Ar$ l'iode passerait aussi facilement que le brome dans le noyau aminé, surtout lorsque la position para de celui-ci serait déjà occupée par un atome de brome.

L'hydrolyse des iodures de benzylidène-α-naphtylamine et de benzylidène-*p*-bromaniline semble effectivement montrer que ce passage s'effectue beaucoup plus difficilement que celui du brome : si le premier se comporte encore à l'image du bromure, le second perd très facilement son iode au contact de l'eau tiède en donnant les produits de décomposition de la base : l'iode se refuse donc à se fixer en ortho dans un noyau benzénique bromé en para.

Iodure de benzylidène-α-naphtylamine.

L'addition d'une solution d'iode dans l'éther anhydre à la quantité calculée de benzylidène-α-naphtylamine en solution dans le même solvant, n'amène pas de précipitation; le mélange prend toutefois une teinte verte très foncée, presque noire, et l'évaporation du solvant sous pression réduite abandonne des aiguilles d'un vert sombre, disposées en éventail, facilement altérables à l'air.

L'action de l'eau est lente : l'iodure ne s'y dissout pas et ne lui communique pas à froid de réaction acide ; celle-ci apparaît cependant lorsqu'on chauffe légèrement, en même temps que l'aldéhyde benzoïque est mis en liberté.

Il reste alors une poudre d'un vert brun, que l'on traite par une solution étendue de soude et que l'on filtre ; les eaux alcalines de lavage présentent les caractères analytiques de l'ion I. On reprend à chaud la poudre par l'alcool, dans lequel elle ne se dissout pas complétement (4) et l'on obtient enfin une base fondant vers 197° (bloc Maquenne) en se décomposant en iode et produits goudrouneux.

La base obtenue est très peu soluble dans le tétrachlorure de

(3) J. TURCAN, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 486.

(4) Le résidu du traitement alcoolique est en très petite quantité. C'est une naphtylamine iodée, car elle est diazotable et dégage de l'iode par oxydation, et doit être attribuée à une réaction secondaire. Elle se présente sous forme d'une poudre vert brun, insoluble dans l'alcool, le benzène et le sulfure de carbone, et fond au-dessus de 305° (bloc Maquenne) sans décomposition.

carbone et soluble à chaud dans l'alcool, le benzène et le sulfure de carbone. Sa teneur en iode est celle d'une iodo naphtylamine :

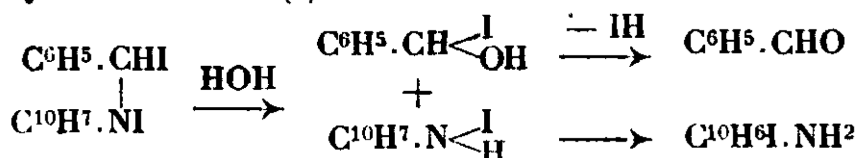
Analyse (Carius). — Subst., $0^{gr}1802$; IAg, $0^{gr}1572$. — Trouvé : I 0/0, 47,14. — Calculé pour $C^{10}H^{8}NI$: I 0/0, 47,21.

La décomposition de l'iodure est donc analogue à celle du bromure et peut s'écrire :



$$C^6H^5.CHI.NI.C^{10}H^7 \xrightarrow{H^2O} C^6H^5.CHO + IH.NH^2.C^{10}H^6I$$

Elle se fait très probablement suivant le même processus que l'hydrolyse du bromure (5) :



$$\begin{array}{c} C^6H^5.CHI \\ | \\ C^{10}H^7.NI \end{array} \xrightarrow{HOH} \begin{array}{c} C^6H^5.CH{<}^{I}_{OH} \\ + \\ C^{10}H^7.N{<}^{I}_{H} \end{array} \begin{array}{c} \xrightarrow{-IH} C^6H^5.CHO \\ \\ \longrightarrow C^{10}H^6I.NH^2 \end{array}$$

Iodure de benzylidène-p-bromaniline

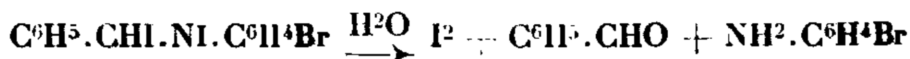
Lorsque l'iode et la benzylidène-*p*-bromaniline réagissent en proportions équimoléculaires au sein de l'éther anhydre, le mélange prend une teinte excessivement foncée, et le solvant abandonne par évaporation de belles aiguilles vertes très solubles à froid dans l'éther et l'alcool, mais très peu solubles dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et la ligroïne ; ces solutions sont jaunes.

Cet iodure est beaucoup plus instable que le bromure. Sa solution alcoolique étendue précipite le nitrate d'argent, l'iodure d'argent obtenu se réduisant très rapidement.

Au contact de l'air humide, il perd de l'aldéhyde benzoïque et dégage des vapeurs d'iode : celui-ci ne passe donc pas dans le noyau comme le brome au cours de cette décomposition.

Insoluble dans l'eau, l'iodure se décompose très lentement à son contact; une élévation de température active cette réaction et amène un dégagement abondant d'iode, en même temps qu'apparaît le benzaldéhyde, que l'on sépare sous forme de combinaison bisulfitique du résidu, constitué par de la *p*-bromaniline fondant à 66°.

L'action de l'eau sur l'iodure ne donne donc pas autre chose que les produits d'hydrolyse de la base : l'iode fixé sur la double liaison est éliminé, ne pouvant pas passer en ortho lorsqu'un atome de brome est déjà fixé en para.



$$C^6H^5.CHI.NI.C^6H^4Br \xrightarrow{H^2O} I^2 + C^6H^5.CHO + NH^2.C^6H^4Br$$

(Faculté des sciences de Marseille,
Laboratoire de Chimie Générale.)

(5) J. Turcan, *loc. cit.*

N° 36. — Etude de la réaction colorée des aldéhydes dite réaction de Schiff; par P. RUMPF.

(8.11.1931.)

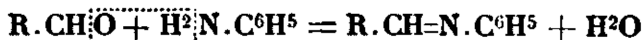
Après avoir constaté qu'aucun phénomène d'oxydation n'intervenait dans la réaction de Schiff, nous avons cherché à en saisir le mécanisme par une étude spectrophotométrique de l'absorption. Nous sommes parvenus ainsi à caractériser un type de composés différents de la fuchsine et des bases de Schiff, et qui n'ont pu être obtenus que par action combinée sur la fuchsine, en milieu aqueux dilué, du gaz sulfureux et d'un groupement aldéhydique libre. Le réactif de Schiff recoloré par des aldoses ne présente pas le spectre caractéristique de ces composés. L'instabilité de ceux-ci a été mise en évidence et étudiée. On a cherché à rendre compte de toutes leurs particularités remarquables par des formules de constitution, qui, sans être celles que proposèrent Wieland et Scheuing, corroborent notamment les observations purement chimiques de ces auteurs. Ce travail nous a permis de préciser et d'étendre les applications analytiques de la réaction de Schiff.

La recoloration de la solution de fuchsine décolorée par le gaz sulfhreux est un caractère des aldéhydes souvent utilisé, mais le mécanisme du phénomène semble encore imparfaitement connu : nous avons cherché à nous en faire une idée plus précise, afin de justifier et d'étendre les applications analytiques de la réaction.

Ce travail comporte essentiellement une étude de spectres d'absorption à l'aide du spectrographe et du microphotomètre enregistreur.

Historique.

De 1865 à 1867 Schiff (1) étudia la condensation avec élimination d'eau des aldéhydes sur les amines aromatiques pour donner les produits aujourd'hui appelés « bases de Schiff » :



$$R.CH\boxed{O + H^2}N.C^6H^5 = R.CH{=}N.C^6H^5 + H^2O$$

Il constata que la réaction, difficile avec les premiers termes, était considérablement facilitée par addition de gaz sulfureux, et qu'après formation de produits intermédiaires plus ou moins fragiles, on obtenait encore, avec perte de gaz sulfureux, la base de Schiff. Il étudia des monoamines, des diamines et une triamine : la fuchsine, dont la solution concentrée, décolorée par le gaz sulfureux, paraissait donner presque aussitôt par précipitation le produit de condensation violet qui pouvait aussi se former par action de l'aldéhyde sur la fuchsine neutre ou en présence d'un autre acide.

(1) H. Schiff, *Lieb. Ann.*, 1866, t. **140**, p. 92-137 ; t. **144**, p. 45. — *Bull. Soc. Chim.* (2), 1867, t. **7**, p. 447. — *C. R.*, 1865, t. **61**, p. 45 ; 1867, t. **64**, p. 182.

En 1881, Schmidt (2) fit remarquer qu'en solution diluée cette réaction pouvait servir à déceler des traces d'aldéhyde. On a alors, non pas un précipité, mais une coloration.

A partir de ce moment, de nombreux travaux furent faits pour préciser les applications à l'analyse organique fonctionnelle de la réaction dite de Schiff : recherche vaine d'un colorant plus avantageux encore que la fuchsine au point de vue analytique (3-4) ; influence néfaste d'un excès de SO^2 sur la sensibilité ; colorimétrie (5). C'est ainsi que Villiers et Fayolle (6), montrèrent en 1894 que l'acétone n'agit que par ses impuretés et que les aldoses ont une action lente mais nette alors que les cétoses purifiés n'en ont aucune.

Quant au mécanisme de la recoloration, il ne préoccupait personne. On paraissait oublier les travaux de Schiff et l'origine historique de la réaction pour admettre implicitement une simple régénération de fuchsine.

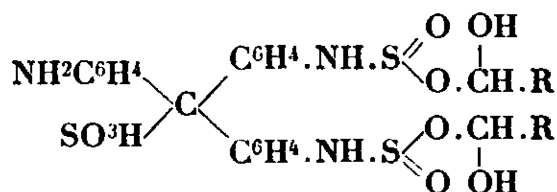
En 1896, Georges Urbain (7) réfute cette idée, précise en quelques mots les modalités de la réaction, note l'influence de l'acide chlorhydrique et constate la passivité de l'hydrate de chloral vis-à-vis du réactif. Il faut arriver jusqu'en 1900 pour trouver une étude chimique systématique, par Hantzsch et Osswald (8) du phénomène de décoloration de la fuchsine par le gaz sulfureux. Ces travaux furent complétés par ceux de Dünschnabel et Weil (9) en 1905 et, en 1921, par ceux de Wieland et Scheuing (10) qui examinèrent ensuite l'action des aldéhydes.

La recoloration est attribuée à l'action simultanée sur un acide para-fuchsine-leucosulfonique jaune clair :



$$(NH^2.C^6H^4)^3C.SO^3H$$

du gaz sulfureux et de l'aldéhyde, pour donner un colorant soluble violet, résistant à la décoloration, et de formule générale :



Enfin en 1927, J. B. Shoesmith, C.E.Sosson, A. C. Hetherington (11) montrèrent que les précipités jaunes ou roses obtenus avec cer-

(2) SCHMIDT *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 1848.
(3) CAZENEUVE, *Bull.* (3), 1896, t. **15**, p. 723.
(4) L. LEFÈVRE, *Bull.* (3), 1896, t. **15**, p. 1169.
(5) Ed. M. K. CHACE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1906, t. **28**, p. 1472-1476.
(6) VILLIERS et FAYOLLE, *Bull.* (3), 1894, t. **11**, p. 691 ; *C. R.*, 1894, t. **119**, p. 75.
(7) G. URBAIN, *Bull.* (3), 1896, t. **15**, p. 455-456.
(8) A. HANTZSCH et G. OSSWALD, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 278-317.
(9) K. DÜNSCHNABEL et H. WEIL, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 3492-3496.
(10) H. WIELAND et G. SCHEUING, *D. ch. G.* (2), 1921, t. **54**, p. 2527-2555.
(11) J. B. SHOESMITH, C. E. SOSSON, A. C. HETHERINGTON, *J. Chem. Soc.* (2) 1927, t. **130**, p. 2221-2230.

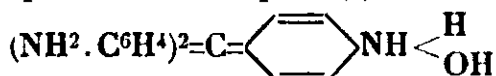
tains aldéhydes aromatiques sont dus à la formation de sulfites de bases de Schiff hydratées.

Le lecteur trouvera en note une liste de travaux que nous n'avons pas cru devoir mentionner dans ce rapide exposé bibliographique (12 à 25).

DÉTERMINATION PRÉALABLE DES CONSTITUANTS.

Avant d'aborder l'étude physico-chimique, il était nécessaire de bien définir le milieu de la réaction et pour cela d'en déterminer les constituants vrais, en opérant sur des corps purs.

Fuchsine. — De la fuchsine R. A. L. Poulenc fut d'abord utilisée. Elle donnait une légère teinte résiduelle, verdâtre ou bleutée après décoloration. La solution moussait comme si, conformément à une habitude assez répandue, on avait ajouté de la gomme pour favoriser une belle cristallisation de la matière colorante. De la fuchsine en très gros cristaux fournissait à concentration égale, une solution plus absorbante que cette dernière, mais un peu moins que la solution du sel de pararosaniline pure (*).



Après vérification de l'identité des spectres et du comportement qualitatif de la fuchsine et de la parafuchsine, nous n'avons plus travaillé qu'avec ce dernier produit, la fuchsine commerciale ne pouvant présenter des garanties de pureté suffisantes.

Acide chlorhydrique. — Acide sulfureux. — La pararosaniline dont le monochlorhydrate constitue la parafuchsine, est une base insoluble dans l'eau en l'absence totale d'acides. Pour simplifier le

(12) CARO, *D. ch. G.*, 1880, t. 13, p. 2342.
(13) TIEMANN, *D. ch. D.*, 1881, t. 14, p. 791.
(14) MULLER, *Zeit. angew. Ch.*, 1890, t. 3, p. 634.
(15) PAUL, Dissert. Würzburg, 1895.
(16) Bela von BITTO, *Zeit Anal. Chem.*, 1893, t. 32, p. 347; 1897, t. 36, p. 373.
(17) MEYER. Analyse et détermination de la constitution des composés organiques, 1900.
(17 *bis*) K. REINKING, E. DEHNEL, H. LABHARDT, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 1076.
(18) FAKTOR, *C.* (1) 1905, p. 1305.
(19) F. DUNLAP, *J. Am. chem. Soc.*, 1906, t. 28, p. 395.
(20) P. BRUYLANTS, *Bull. Acad. de Belgique, Classe des Sciences*, 1907, p. 217 et 985.
(21) PRUDHOMME, *Zeit. Anal. Chem.*, 1907, t. 46, p. 185; D. R. P. 105.862, 1907.
(22) MULLIKAN. Identification of pure organic compounds, *J. Wiley and Sons, London*, 1911, v. 1, p. 15.
(23) WERTHEIM, *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, t. 44, p. 1834.
(24) K. JOSEPHSON, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 1771-1775.
(25) E. C. CROCKER, *Ind. Eng. Chem.* 1925, t. 17, p. 1158-1159.

(*) Nous tenons à remercier ici tout particulièrement M. le Professeur Auger pour ses échantillons de colorants du groupe du triphénylméthane, et M. le Professeur Wahl qui a aimablement consenti à ce que son assistant, M. Ringeissen, nous remît 4 grammes de la pararosaniline absolument pure, préparée par Rosenstiehl au Laboratoire de chimie tinctoriale du Conservatoire National des Arts et Métiers.

plus possible le milieu, afin de mieux délimiter le rôle des constituants vraiment indispensables à la réaction de Schiff, nous avons réalisé directement la solubilisation par l'acide sulfureux dont un excès produisait la décoloration. Ce dernier provenait d'un siphon à gaz liquéfié. Des traces d'acide chlorhydrique semblent cependant sans action. 1 ou 2 centimètres cubes de solution saturée au litre, ne paraissent intervenir que pour faire disparaître la légère teinte jaune résiduelle, nullement gênante d'ailleurs, qui subsiste dans un réactif de Schiff décoloré sans excès.

Il suffit de très petites quantités de SO^2 pour produire en une douzaine d'heures cette décoloration presque totale (par exemple 2 cm^3 de solution aqueuse saturée à 25°, soit $0^{gr},14$, pour $0^{gr},1$ de pararosaniline dans un litre d'eau distillée).

Eau. — Nous avons toujours employé pour la préparation ou la dilution du réactif de l'eau distillée, de préférence récemment bouillie, l'eau ordinaire accélérant très nettement la destruction de la coloration caractéristique.

Aldéhydes. — Le formol utilisé a été titré en retour par la méthode de Seyewetz à l'acide sulfurique en présence de sulfite neutre de sodium et de phtaléine par saturation exacte à l'aide d'un acide approximativement $n/2$, de la soude libérée lors de la formation du dérivé bisulfitique.

Les solutions d'éthanal, de propanai, d'isobutanal de butanal normal, d'aldéhyde crotonique ont été faites par pesée directe, à 1/2 molécule par litre comme celle de formol. Pour l'éthanal, ce titre a été vérifié par la méthode de Seyewetz, qui donne des résultats un peu faibles avec les termes suivants ($3^{cm3},8$ à $3^{cm3},4$), beaucoup trop forts avec l'aldéhyde crotonique ($6^{cm3},4$ au lieu de $4^{cm3},3$).

Tous les aldéhydes avaient été soigneusement purifiés, par distillation fractionnée, en général à partir du produit industriel provenant de la déshydrogénation catalytique d'alcools.

Une solution de fuchsine, abandonnée en vase ouvert après décoloration par la quantité strictement nécessaire de gaz sulfureux, rougit peu à peu par oxydation, par départ de ce dernier. On pouvait donc se demander jusqu'à quel point il était légitime en effectuant la réaction à l'air libre, de voir dans l'aldéhyde l'unique agent de la recoloration rapide.

La réaction de Schiff comporte-t-elle un phénomène de réoxydation?

La décoloration réversible de la fuchsine par le gaz sulfureux présente à première vue certaines analogies avec la réduction des colorants de cuve — de l'indigo par exemple — en leucobases incolores. Il était donc possible d'interpréter ce phénomène par une simple réduction. et malgré l'isolement de l'acide parafuchsine leucosulfonique et les travaux déjà mentionnés, l'idée d'une action oxydante de l'aldéhyde avec régénération de fuchsine continue toujours à être répandue, surtout chez les chimistes coloristes. Vu le caractère nettement réducteur de la fonction aldéhyde, seul un

phénomène catalytique pouvait être invoqué (transport d'oxygène par un peroxyde d'aldéhyde).

Quelques faits semblaient en faveur de cette théorie, en plus du rapprochement auquel il vient d'être fait allusion :

1° Tous les aldéhydes paraissaient à l'œil donner la même teinte, apparemment celle de la fuchsine régénérée; et à cause des faibles traces nécessaires à la recoloration, il n'était pas possible d'invoquer une fixation totale du gaz sulfureux du réactif;

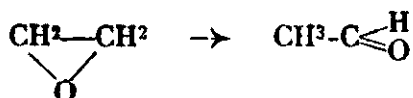
2° La vitesse de recoloration semblait beaucoup plus influencée par la quantité d'aldéhyde que l'intensité finale de la teinte, d'où l'idée d'une catalyse;

3° L'aldéhyde salicylique qui, en solution aqueuse, ne donne pas la réaction de Schiff, ne s'oxyde pas non plus. Au contraire l'oxyde d'éthylène, l'essence de térébenthine peuvent remplacer les aldéhydes dans la réaction de Schiff. Ce sont précisément des corps qui, comme ces derniers, effectuent parfois des transports d'oxygène à la faveur de peroxydes instables.

En cherchant à voir si un tel mécanisme intervenait ici, nous avons constaté, à l'aide d'un dispositif approprié, que la recoloration pouvait s'effectuer EN L'ABSENCE TOTALE D'OXYGÈNE LIBRE. Aussi bien dans l'apparition que dans la disparition progressive de la coloration, on n'a pu constater la moindre différence, en opérant soit à l'air libre, soit dans un courant d'azote ou de gaz carbonique purs avec un réactif préparé en atmosphère inerte (la solution de fuchsine et l'aldéhyde ayant été soumis chacun à une ébullition préalable de près d'une heure à l'abri de l'air, avec barbotage de gaz, dans l'appareil clos lui-même où devait s'effectuer l'essai).

De plus, à l'air libre, un antioxygène comme l'hydroquinone paraît n'avoir aucune influence nuisible.

Si l'oxyde d'éthylène agit, ce peut être à cause de sa facile isomérisation en éthanal :



Quant à l'essence de térébenthine, elle donne lentement une coloration bleue qui se fait d'autant mieux que le liquide est plus chargé en SO^2. Le phénomène semble donc nettement différent de celui qui se produit avec les aldéhydes même insolubles, et exige sans doute d'abord la décomposition d'un au moins des constituants de l'essence avec production d'aldéhyde.

D'autre part, il n'y a pas lieu de songer à des produits d'oxydation du gaz sulfureux (polythionates) par la fuchsine, car Wieland et Scheuing (10) ont montré que la réaction était possible à partir d'acide parafuchsine leucosulfonique pur, d'eau sulfureuse et d'aldéhyde, et, d'autre part, que la décoloration n'est pas une action réductrice mais une simple fixation de gaz sulfureux.

D'ailleurs une observation attentive montre que la teinte du réactif recoloré, assez variable avec les conditions de la réaction, est en général plus violette que celle de la fuchsine.

L'étude physico-chimique qui suit a permis de préciser que NON

SEULEMENT L'OXYGÈNE DE L'AIR N'INTERVIENT PAS, MAIS QUE LA RÉACTION DE SCHIFF EST UNE RÉACTION SPÉCIFIQUE DU GROUPEMENT ALDÉHYDE. — $C\lessgtr^{H}_{O}$.

ÉTUDE CINÉTIQUE ET QUANTITATIVE AU SPECTROPHOTOMÈTRE

Dispositif expérimental et méthode de travail. — Nous avons utilisé un spectrographe dans le visible à 2 prismes, des cuves de 2, 4, 8 et 15,8 millimètres d'épaisseur. L'éclairage était obtenu à l'aide d'une lampe à grand filament plat de tungstène, alimentée par 20 ampères sous 4 volts fournis par une batterie d'accumulateurs fer-nickel. Les plaques étaient des micro-panchro Lumière. Les clichés présentaient une faible absorption assez uniforme dans le violet et le proche ultra-violet, une absorption nette et caractéristique entre 4.800 et 6.200 Å. C'est cette zone occupant une largeur d'environ 4 cm qui fut en totalité ou en partie (le plus souvent seulement jusqu'à 5.900 Å) enregistrée au microphotomètre à une échelle 6 fois plus grande.

Les longueurs d'onde étaient repérées au moyen de deux spectres de l'arc au fer, l'un à la partie supérieure, l'autre à la partie inférieure de la plaque. Entre quelques raies, particulièrement nettes, des traits de rasoir servaient de repères sur tout le cliché : à 4.920 Å, 5.170 Å, 5.270 Å, 5.330 Å, 5.615 Å (tout près du maximum d'absorption des complexes de Schiff) et éventuellement à 5.900 Å et 6.137 Å.

L'ouverture de la fente était de $0^{cm},003$ pour l'arc au fer (pose de 3 minutes 1/2), de $0^{cm},007$ pour les spectres d'absorption (pose de 30 secondes).

Les évaluations quantitatives, permettant de remonter de la courbe de noircissement de la plaque à la courbe d'absorption vraie, étaient faites par décalque sur un même papier transparent quadrillé de courbes obtenues avec des écrans laissant passer respectivement 1, 2, 3, 4, 8, 16 et 32 trente-deuxièmes de la lumière. On a utilisé les points d'intersection de ces courbes avec celles des divers spectres d'absorption. Pour quelques longueurs d'onde particulièrement intéressantes, les diagrammes des écrans ont permis de tracer par interpolation les courbes sensitométriques, donnant l'absorption (produit de la constante d'absorption K par la concentration C), en fonction de l'ordonnée sur le diagramme obtenu au spectrophotomètre.

Au voisinage de 5.600 Å, la sensibilité des plaques présentait une variation brusque, se traduisant sur les courbes des écrans par une brisure avec branche très inclinée. Il en résulte l'impossibilité de déterminer la position vraie du maximum d'absorption sans tracer les diagrammes des écrans, sans ensuite décalquer tout sur le même papier millimétrique transparent et faire quelques calculs simples d'interpolation. Des plaques présentant dans cette région une sensibilité uniforme, même faible, auraient simplifié le travail. Elles permettraient, comme nous le verrons par la suite, de caractériser rapidement un aldéhyde par simple examen, sur le dia-

gramme du microphotomètre, de la position du maximum d'absorption.

Réactifs. — La largeur des cuves nous a conduit à utiliser les réactifs de Schiff suivants, assez dilués :

Réactif (I) chargé en SO^2 (environ 14 g. par litre), par litre :

Pararosaniline	0 g. 025
Solution de SO^2 saturée à 25°	200 cm³

Réactif (II) chargé en fuchsine, par litre :

Pararosaniline	0 g. 1
Solution de SO^2 saturée à 25°	10 cm³

Réactif (III) plus dilué, par litre :

Pararosaniline	0 g. 025
Solution saturée de SO^2 à 25°	5 cm³

Réactif (IV) 2 fois plus de gaz sulfureux que dans (III), même concentration que dans (II) (environ 0 g. 7 par litre).

I, III, IV sont préparés à partir de II obtenu par pesée précise du colorant et décoloration lente (quelques heures). Il et III conservent une très légère teinte jaune.

Réactif V (pour l'étude des sucres) : Comparable à II. Deux centimètres cubes de solution sulfureuse saturée au lieu de dix. Teinte rose très claire.

Toutes ces solutions ont été conservées en flacons bouchés à l'émeri et fréquemment refaites (altération lente).

Premières observations. — On a constaté d'abord l'IDENTITÉ des spectres de la fuchsine et de la parafuchsine, à l'intensité près, pour une acidité déterminée de la solution ; et vérifié le déplacement bien connu du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (de 5.370 à 5.560 ± 10 Å) par action de l'acide chlorhydrique (bleuissement visible à l'œil). Une trace de gaz sulfureux, insuffisante pour décolorer, agit de même. (Voir *figure* 1.)

Après recoloration par un aldéhyde, on obtient avec la fuchsine et la parafuchsine des spectres encore identiques entre eux, NETTEMENT DIFFÉRENTS DE CEUX DE LA MATIÈRE COLORANTE PRIMITIVE (bande plus étroite, max. d'absorption entre 5.600 et 5.700 Å) et de ceux de la fuchsine en solution aqueuse fraîchement saturée d'aldéhyde soluble. La modification est donc bien le fait d'un composé chimique particulier et non d'une altération du spectre par changement de milieu dissolvant.

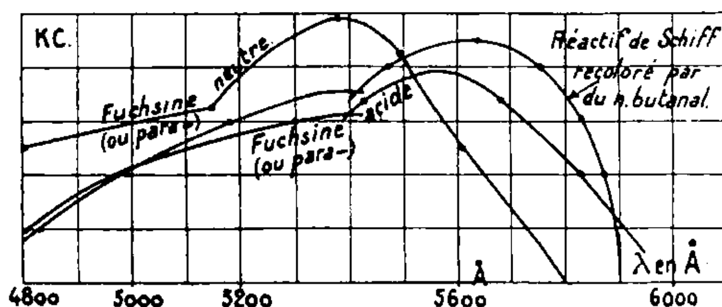


Fig. 1.

Etude de l'apparition et de la disparition de la coloration. — La substance à laquelle est due la recoloration est-elle un individu chimique unique?

Après addition d'aldéhyde au réactif, il y a le plus souvent coloration, puis décoloration lente. Pour accélérer ce second phénomène, nous avons eu recours à l'emploi du réactif I chargé en SO^2 : tout y devient incolore 4 ou 5 heures après l'addition de 1 cm³ d'aldéhyde *n*/2 dans 50 cm³.

Pour 2 longueurs d'onde arbitraires, on vérifie, à 1 ou 2 0/0 près, ce qui est de l'ordre de grandeur des erreurs prévues si on tient compte notamment de la largeur du spot du microphotomètre et du grain de la plaque, qu'on a, à deux moments quelconques :

$$\frac{K_1C}{K_2C} = \frac{K'_1C'}{K'_2C'} \quad \text{d'où :} \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{K'_1}{K'_2}$$

La courbe d'absorption reste identique a elle-même au cours du temps; il n'y a vraisemblablement formation dans ces conditions que d'un composé unique, car l'hypothèse de plusieurs corps se formant et se détruisant avec une vitesse rigoureusement égale n'est guère plausible.

Pour le formol, la teinte fonce progressivement, et n'atteint son intensité maximum qu'au bout de quelques heures. La coloration est stable [voir la courbe donnant KC pour le maximum d'absorption en *f* (*t*) ; *figure* 2].

Avec l'éthanal, le propanai, le butanal, l'isobutanal, il y a dégradation rapide, totale du jour au lendemain. Sous une épaisseur donnée, à concentrations de réactif et d'aldéhyde bien définies, l'intensité de la coloration en fonction du temps suit une courbe caractéristique, la même à peu près pour ces quatre aldéhydes. Toutefois on a l'impression que lorsqu'on passe de l'éthanal à l'isobutanal, la solution *n*/2 (par pesée) surtout si on ne l'utilise pas aussitôt après l'avoir faite, renferme moins de substance active. Enfin l'aldéhyde isovalérique ne donne pas la réaction de Schiff en solution aqueuse saturée.

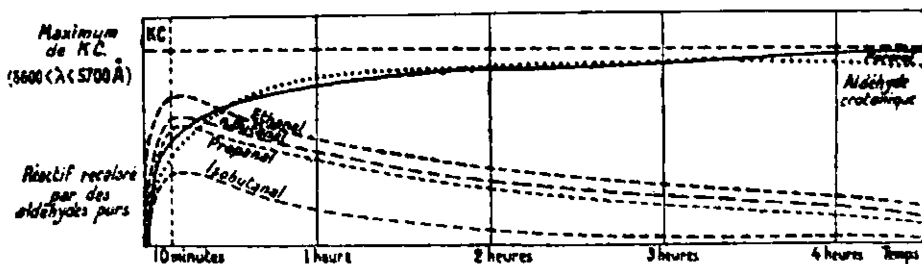


Fig. 2.

Un mélange de formol et d'éthanal fournit une courbe intermédiaire. Avec le réactif I (voir *figure* 3) le lendemain, seule la coloration du dérivé du formol subsiste (application analytique).

L'aldéhyde crotonique se comporte d'une façon très particulière : la coloration n'apparaît pas vite surtout en présence de peu de SO^2, et se dégrade toujours avec une lenteur extrême.

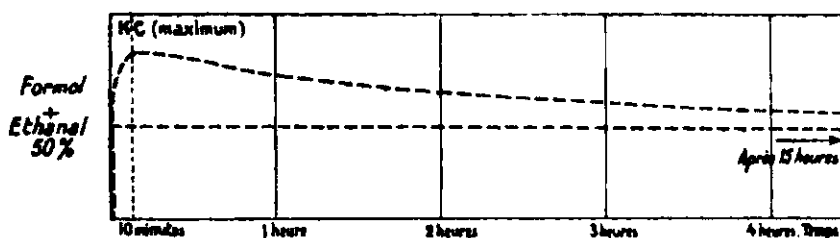


Fig. 3.

Fait remarquable, pour les aldéhydes gras solubles, donnant la réaction normale, la coloration atteint son maximum au bout de 10 minutes quelles que soient les concentrations de la fuchsine, de l'aldéhyde et même, entre de très larges limites, du gaz sulfureux (réactifs I à IV). Cela correspond au moment où le complexe coloré se fait et se détruit avec une égale vitesse.

Par contre, avec un réactif très pauvre en SO^2 (III) il n'y a jamais de décoloration. On constate que le spectre d'absorption se transforme totalement, avec déplacement progressif du maximum, pour devenir identique à celui de la fuchsine acide.

Enfin, en présence d'un excès d'aldéhyde, la solution se décolore, non pas pour régénérer du réactif de Schiff, mais pour former, avec élimination de la fuchsine, un précipité violet, dont, en solution chlorhydrique, le spectre, très différent de celui de la fuchsine, est identique à celui qui s'obtient, par action très prolongée sur le colorant, d'un aldéhyde quelconque, c'est-à-dire à celui de la BASE DE SCHIFF (voir *figure* 4) (absorption de tout le spectre visible sauf du violet et du rouge extrême. Maximum très peu accusé vers 5.330 Å). Cette base de Schiff se forme directement d'autant mieux que la solution chlorhydrique est plus concentrée en fuchsine et en aldéhyde, et qu'elle est moins acide.

Comparaison pour divers aldéhydes en solutions équimoléculaires, du maximum d'absorption après un temps fixe.

La complexité du milieu de la réaction et l'influence du temps rendent un tel parallèle très délicat. Il est nécessaire de fixer soigneusement les concentrations des divers constituants de la phase aqueuse (fuchsine, SO^2, aldéhyde). En laissant, en outre, s'écouler des temps toujours égaux entre l'addition d'aldéhyde, suivie d'agitation, et la photographie du spectre, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

Tous les aldéhydes NE DONNENT PAS LE MÊME SPECTRE dans des conditions identiques, mais les DIFFÉRENCES SONT TRÈS PEU SENSIBLES SAUF DANS LE CAS DU FORMOL, où le complexe est nettement plus absorbant vers le rouge, et présente un maximum très variable (de 5.640 à 5.700 Å) avec la quantité de SO^2. Pour les autres aldéhydes, le maximum du spectre après 10 min. ne dépend guère de la concentration en SO^2; mais après une 1/2 h., il peut y avoir, si celui-ci est en faible quantité, déplacement vers les petites longueurs d'onde et altération de tout le spectre due apparemment à la libération de la fuchsine. On a, pour des complexes vraisembla-

blement purs, les positions suivantes des maxima à ± 10 Å près (voir la remarque sur la sensibilité irrégulière des plaques) :

Ethanal.............	5.605 Å
Propanal............	5.625 Å
n-Butanal...........	5.640 Å
Isobutanal..........	5.650 Å (bande moins large que pour le formol.)

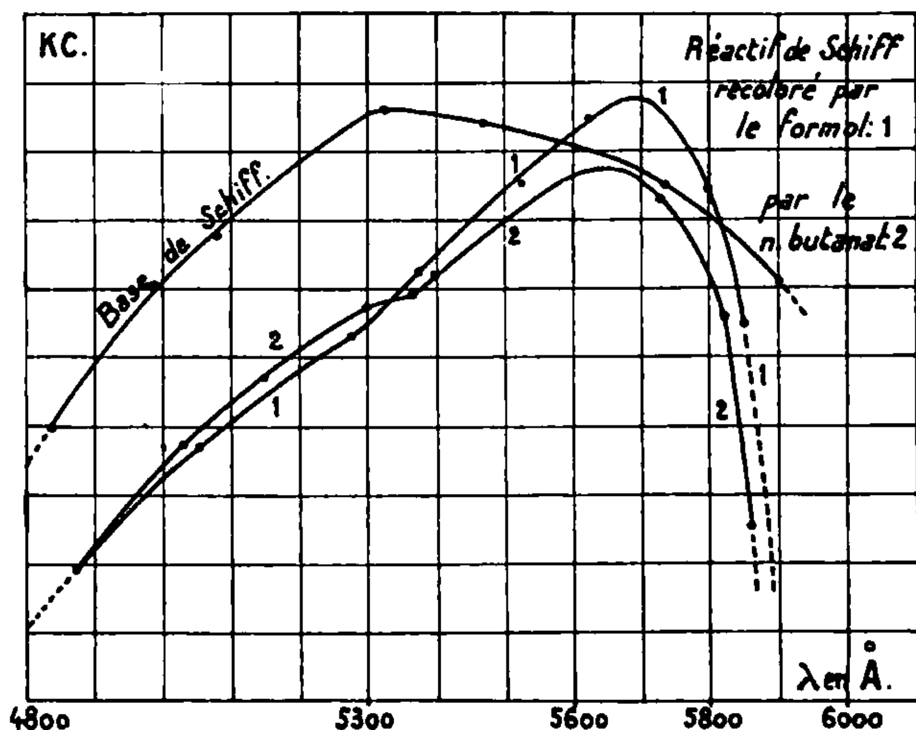


Fig. 4.

Du point de vue de l'INTENSITÉ, on constata que si, au lieu de faire réagir, sur un volume déterminé de réactif, quelques gouttes de solutions aqueuses $n/2$ d'aldéhydes remontant à quelques jours ou à quelques semaines, on utilise ces solutions de plus en plus vite après la dissolution de l'aldéhyde, toutes les absorptions augmentent. Dans le cas particulier de l'éthanal, on tend ainsi vers une limite un peu supérieure à l'absorption obtenue avec une égale quantité de solution stable de formol. On ne peut guère éviter cette perte d'activité en éliminant la possibilité d'une oxydation progressive, par emploi d'eau bouillie et par conservation des solutions en flacons pleins et bouchés. Il semble que le phénomène puisse être interprété non par une oxydation ou une polymérisation qui seraient finalement totales, mais par UNE HYDRATATION PROGRESSIVE ET PROBABLEMENT LIMITÉE DU CARBONYLE avec diminution de son activité. L'intensité de la réaction de Schiff fournirait alors une mesure du groupement aldéhydique libre.

D'autre part, il ne paraît pas y avoir parallélisme absolu entre l'intensité de la réaction de Schiff et le titrage par la méthode de Seyewetz, ce qui n'est pas fait pour surprendre, certains polymères eux-mêmes pouvant agir dans ce dernier cas (trioxyméthylène).

C'EST BIEN EN EFFET LE GROUPEMENT ALDÉHYDIQUE $-C\lessgtr^{H}_{O}$ QUI PARAÎT ÊTRE LA CAUSE DE LA RÉACTION DE SCHIFF : On a vu que l'hydrate de chloral, la solution aqueuse d'aldéhyde salicylique (ortho-oxybenzoïque) étaient sans action. Nous avons constaté par contre que le CHLORAL ANHYDRE, agité avec le réactif, avait le temps avant de s'hydrater de donner la coloration rouge violacée caractéristique des aldéhydes, parfois fugitive, mais toujours très nette. De plus, si le chloral se polymérise au contact du réactif, la coloration est absolument stabilisée par emprisonnement du complexe dans les particules solides.

A l'état d'huile ou en solution à quelques centièmes dans l'alcool débarrassé au préalable de toute trace d'aldéhyde, l'aldéhyde salicylique se comporte comme l'aldéhyde cinnamique et la plupart des aldéhydes aromatiques : avec un réactif chargé en gaz sulfureux, elle donne la réaction normale; avec un réactif plus pauvre (II, III, IV) on obtient les produits jaunes, peu solubles dans l'eau, décrits par J. B. Shoesmith (11) et ses collaborateurs.

Sucres. — Nous avons vérifié, sur un petit échantillon de sorbose, l'observation de Villiers et Fayolle (6) suivant laquelle les cétoses purs ne donnent pas la réaction de Schiff. Avec un sucre aldéhydique comme le glucose ou le maltose, la réaction est au contraire possible, mais :

1° Elle dure des heures;

2° Elle ne se fait bien qu'avec un réactif décoloré par une quantité à peine suffisante de gaz sulfureux (V), réactif altérable à l'air, sensible à l'action de très nombreux composés comme l'acétate d'éthyle, l'acétylacétate d'éthyle et en général, semble-t-il, de tous les liquides insolubles dans l'eau et capables de lui enlever de la fuchsine;

3° Elle exige des concentrations énormes en sucre : au moins 5 à 6 0/0 avec le réactif V, près de 30 0/0 avec le réactif II, alors que quelques centigrammes d'aldéhyde soluble au litre suffisent pour recolorer les mêmes solutions avec une grande intensité.

Le maltose paraît agir plus vite et d'une façon plus énergique que le glucose.

Du glucose du « Bureau of Standards of Washington » dont la pureté absolue avait été constatée par examen de son spectre dans l'ultra-violet, a donné la réaction avec la même intensité que le glucose commercial.

DE TOUTE FAÇON, ON N'OBTIENT JAMAIS LE SPECTRE CARACTÉRISTIQUE DES ALDÉHYDES MAIS UN SPECTRE DE FUCHSINE PLUS OU MOINS ACIDE (voir *figure* 5), présentant, aussi bien pour le maltose que pour le glucose, un maximum dont la position est indépendante de la nature du sucre, mais nettement variable, semble-t-il, avec sa concentration et surtout avec celle du gaz sulfureux. Avec le réactif V, le maximum se déplace de 5.450 à 5.430 Å lorsqu'on passe de 10 0/0 à 20 0/0 de glucose ou de maltose. Avec le réactif II il atteint 5.540 Å pour 30 0/0 de glucose, 5.520 Å pour 50 0/0.

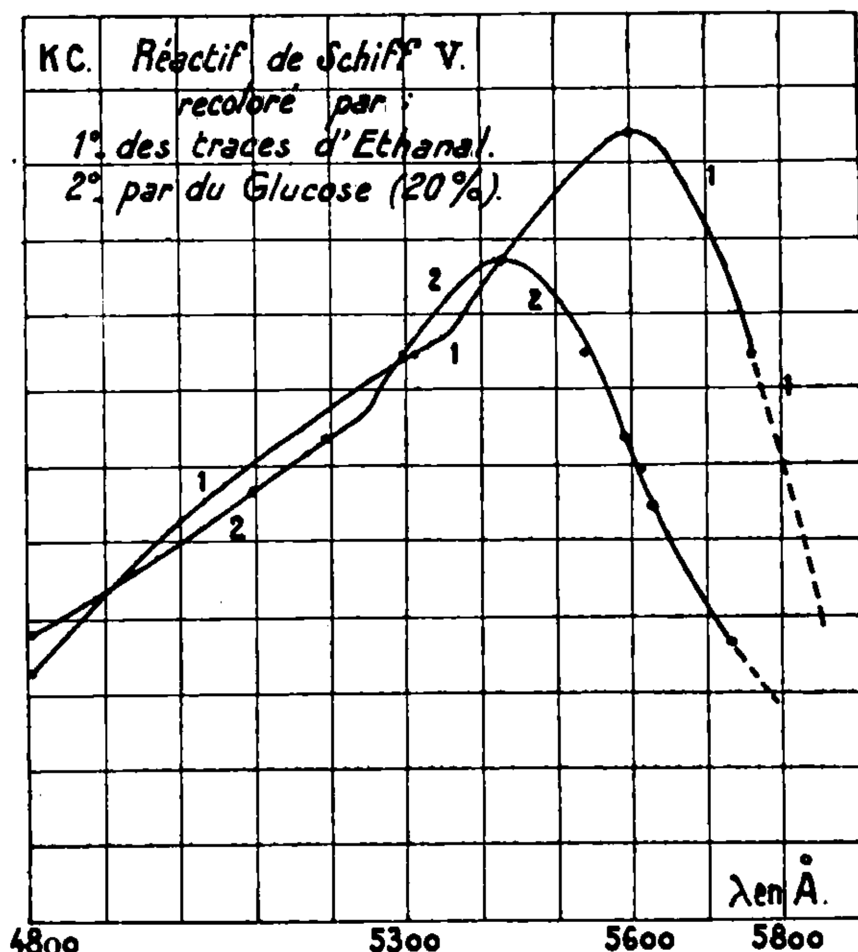


Fig. 5.

On admet aujourd'hui que ces sucres ne possèdent pas de fonction aldéhyde mais que ce sont des polyalcools-monoéthers-oxydes d'hydrates d'aldéhydes. L'impossibilité d'obtenir avec eux le spectre du complexe caractéristique vient encore confirmer le rôle essentiel joué par le groupement $-C\lessgtr^{H}_{O}$ dans la réaction normale.

Introduction à une étude quantitative. Loi de Lambert-Beer.

On devrait avoir : $I = I_0 e^{-KCX}$,

En réalité, la loi de Lambert, relative à l'épaisseur, est toujours vérifiée, mais celle de Beer ne s'applique que si on dilue et photographie le spectre après formation du composé coloré. Il semble bien que le complexe ne soit pas en équilibre avec ses constituants, mais que sa formation incomplète soit le résultat d'une compensation entre la vitesse avec laquelle il aurait tendance à se faire, sa vitesse de destruction spontanée et celle de fixation directe de l'aldéhyde par le gaz sulfureux de la solution. Si au contraire la dilution est antérieure à l'addition d'aldéhyde, elle paraît favoriser la réaction, sans doute par diminution de la concentration en gaz sulfureux. Une dilution excessive d'un réactif pauvre en gaz sulfureux peut, par contre, provoquer une régénération de fuchsine lors de l'addition d'aldéhyde.

Influence de la quantité d'aldéhyde.

Il était intéressant de voir :

1° Si l'on avait affaire à une réaction équilibrée ou non;

2° Quel nombre de molécules d'aldéhyde agissaient sur une molécule de fuchsine.

Bien qu'elles nous paraissent rendre compte de tous les faits observés, les conclusions suivantes ne peuvent être données que sous toute réserve, car elles s'appuient sur un nombre trop restreint d'expériences. Nous avons entrepris de poursuivre cette étude par une méthode moins laborieuse reposant sur la mesure directe de l'absorption globale à l'aide d'une cellule photo-électrique.

La première expérience fut faite en comparant les intensités maxima des spectres d'absorption du réactif III 35 minutes après recoloration par des quantités croissantes de *n*-butanal. Les points obtenus paraissent aux erreurs d'expérience près, pouvoir être répartis sur 2 droites. (Voir *figure* 6.)

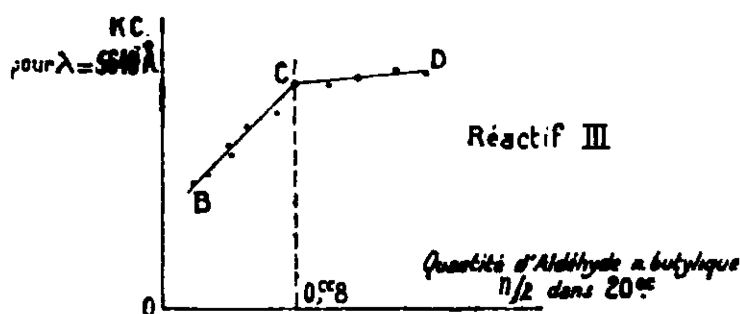


Fig. 6.

Le long de la 2e branche, il y a manifestement régénération de la fuchsine avec déplacement de plus en plus net du maximum d'absorption. Son inclinaison paraît uniquement due au fait que la fuchsine est plus absorbante que le complexe de Schiff, à concentration moléculaire égale.

Si on calcule le nombre de molécules d'aldéhyde nécessaires pour réagir sur une molécule de fuchsine, en utilisant le coefficient angulaire de la première branche rectiligne, on arrive à 70±10 0/0, résultat manifestement ridicule.

Des expériences nouvelles, et plus étendues vers les faibles quantités d'aldéhyde donnèrent avec l'éthanal et le réactif IV une courbe à quatre branches, formée d'une partie à allure vaguement parabolique (1), d'une droite presque verticale (2) et des deux branches ci-dessus (3 et 4). (Voir *figure* 7.)

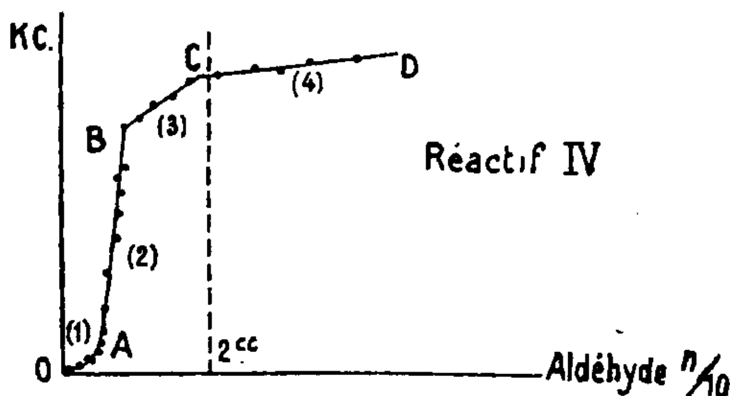


Fig. 7

Le point C correspond à un nombre de molécules d'aldéhyde égal au nombre de molécules de gaz sulfureux dans la solution.

La confrontation des résultats obtenus avec divers réactifs plus ou moins chargés en fuchsine ou en gaz sulfureux nous a conduits à penser :

Que (4) représente bien une libération de fuchsine.

Que (3) correspond à la saturation par l'aldéhyde du gaz sulfureux de la solution molécule à molécule.

Que (2) indique la formation du complexe par action du carbonyle aldéhydique libre sur l'ensemble fuchsine-SO^2.

Que vraisemblablement (1) est la libération réversible de la fuchsine dans un état où elle est susceptible de réagir sur l'aldéhyde.

Il résulte de (3) que l'excès de SO^2 dans la phase aqueuse produit, tout au moins au bout de 35 minutes, une diminution proportionnelle de l'intensité d'absorption, c'est-à-dire de la concentration en matière colorante.

En C toute la fuchsine est à l'état de complexe de Schiff. Par calcul du nombre de molécules d'aldéhyde qui agissent sur une seule de fuchsine, à l'aide de l'inclinaison de la droite (2), on a trouvé des nombres variables, atteignant 6, mais tendant vers 2 comme limite inférieure si on essayait de remonter à la quantité d'aldéhyde non hydraté vraisemblablement contenu dans le volume de solution aqueuse utilisée. De nouvelles expériences très soignées, avec des solutions plus concentrées en fuchsine et plus diluées en aldéhyde, seront nécessaires pour donner une réponse précise.

Mécanisme de la réaction de Schiff.

Avant de donner une interprétation des phénomènes qui viennent d'être observés, nous avons cru bon de vérifier le rôle des groupements aminés de la fuchsine, par COMPARAISON DE DIVERS COLORANTS, PLUS OU MOINS SUBSTITUÉS, DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE, en examinant l'action de quelques aldéhydes sur leurs solutions aqueuses, qui se laissent toujours décolorer assez facilement par le gaz sulfureux.

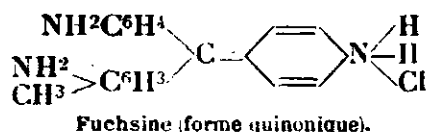
Il semble prouvé que la RÉACTION DE SCHIFF EXIGE, dans le cas général, AU MOINS DEUX POSITIONS LIBRES A L'AZOTE.

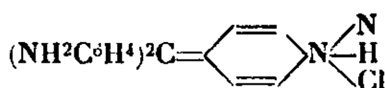
Il serait intéressant pour le préciser de préparer du violet tétraméthylé sur deux ou trois azotes et d'en observer le comportement vis-à-vis des aldéhydes après décoloration.

La recoloration est possible avec le violet de Doebner (Wieland) (10), et, d'après nos expériences, avec le bleu de rosaniline, avec le violet Hoffmann. Elle ne se fait pas, au contraire, avec le violet hexaméthylé, avec le vert malachite, avec le vert brillant.

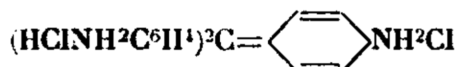
Dans le cas du violet au cuivre 300 XE de Saint-Denis, pentaméthylé, le formol seul recolore en bleu pâle : un hydrogène à l'azote paraît suffire pour qu'il se fasse faiblement une réaction comparable à celle de Schiff. Rien de net avec les autres aldéhydes.

Mécanisme, dans le cas général des aldéhydes solubles dans l'eau (éthanal, propanal, n-butanal, isobatanal). — La fuchsine et la parafuchsine s'étant comportées de la même façon dans tous les essais comparatifs, on peut estimer que ce qui distingue la première de la seconde (le groupement $-CH^3$ situé en ortho par rapport à l'un des $-NH^2$) n'intervient pas dans la réaction de Schiff. Nous raisonnerons donc sur la parafuchsine qui est le monochlorhydrate de paratriamino triphénylcarbinol, ou chlorhydrate de pararosaniline.

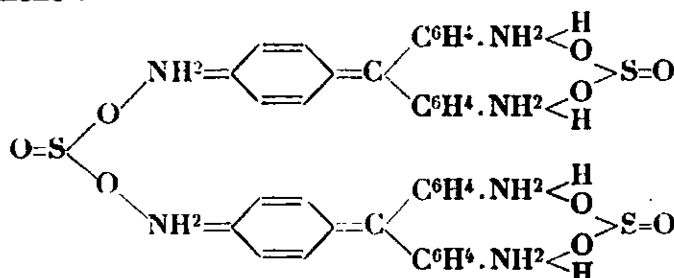

Fuchsine (forme quinonique).


Parafuchsine (forme quinonique).

Il prend un ton violacé comparable à celui du violet de Doebner par addition d'acide chlorhydrique : le maximum d'absorption passe de 5.370 Å pour le sel monoacide à 5.560 Å pour le trisel.

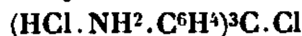

Trisels de parafuchsine rouges-violets (avec ClH).

Si on ajoute un peu de gaz sulfureux, on constate le même phénomène :


(Avec SO^3H^2

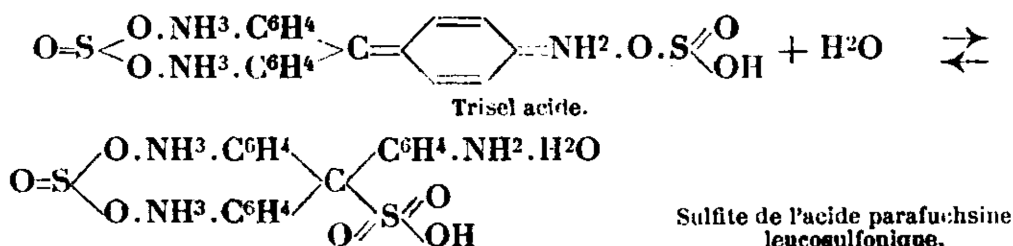
Dans les deux cas, on a une simple salification progressive qui diminue l'effet des auxochromes $-NH^2$.

En ajoutant beaucoup d'acide chlorhydrique, sans aller jusqu'à une concentration par trop grande qui détruirait tout, on obtient le tétrasel jaune clair :


Tétrasel chlorhydrique presque incolore.

L'acide sélénieux lui-même paraît se comporter à peu près comme l'acide chlorhydrique mais c'est un acide faible et il en faut près de 50 g. par litre de solution de fuchsine à 0,01 0/0 pour donner une liqueur presque incolore.

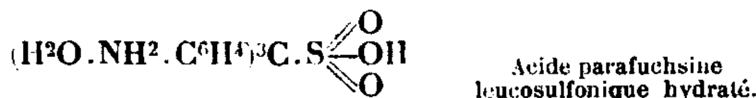
Il suffit, au contraire, de traces de gaz sulfureux pour produire une décoloration à peu près totale. Tout se passe comme si une molécule de plus de cet acide pour deux molécules de pararosaniline donnait, à partir du trisel neutre, le trisel acide, qui, par un phénomène d'oxydo-réduction intérieur à la molécule (passage du soufre tétra au soufre hexavalent en même temps que disparition du noyau quinonique) accompagné d'hydrolyse, se transformerait réversiblement en sulfite de l'acide parafuchsine-leucosulfonique :



Trisel acide.

Sulfite de l'acide parafuchsine leucosulfonique.

Le groupement SO^3H fixé au carbone central diminue la basicité des fonctions amines : il en résulte d'abord que le trisel d'amine de l'acide leucosulfonique ne doit pas être stable, même dans son eau-mère; d'autre part, en solution concentrée, par hydrolyse et par perte de gaz sulfureux, il précipite l'acide leucosulfonique libre à $3H^2O$, moins soluble, vers lequel l'équilibre se trouve déplacé par élimination progressive du champ de la réaction :



Acide parafuchsine leucosulfonique hydraté.

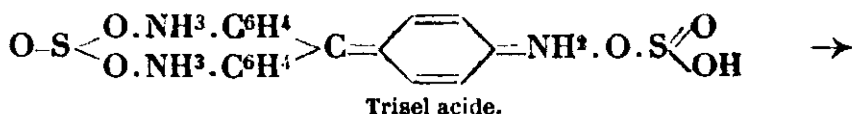
C'est le corps préparé et décrit par Wieland et Scheuing et par ceux qui, avant eux, tentèrent d'élucider le mécanisme de la réaction de Schiff par voie purement chimique et espérèrent saisir par extraction de corps secs le complexe très fragile, qui semble bien ne se former qu'au milieu ionisant aqueux. C'était un peu, pour la chimie, ce que les coupes anatomiques sont à la physiologie.

L'analyse spectrographique permet au contraire de suivre la naissance, l'évolution, l'évanouissement de tout ce qui colore l'eau-mère, sans apporter de perturbations, l'expérience ayant montré qu'aucune action photochimique ne paraissait intervenir sensiblement, pour les éclairements utilisés, relativement faibles.

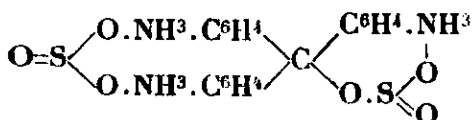
Wieland constata qu'une solution de l'acide leucosulfonique ne donne pas la réaction de Schiff mais qu'il suffit d'y ajouter un peu de gaz sulfureux, c'est-à-dire de refaire le disel de l'acide parafuchsine leucosulfonique, pour avoir un excellent réactif. Ce dernier redonnerait réversiblement le trisel acide coloré à forme quinonique qui paraît être l'agent véritable de l'action sur les aldéhydes. Et en effet, un réactif de Schiff parfaitement incolore n'est pas sensible, à moins qu'on n'ait favorisée la décoloration totale en combinant à l'action du gaz sulfureux celle d'une notable quantité d'un acide auxiliaire comme l'acide chlorhydrique.

D'autre part, il n'est pas nécessaire d'ajouter au liquide une quantité de gaz capable d'amener la décoloration totale pour avoir, spectrocopiquement pure, par addition d'aldéhyde, la coloration caractéristique du complexe (réactif V).

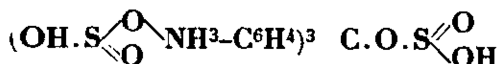
La perte, par vieillissement, de la sensibilité d'un bon réactif, décoloré sans excès notable, peut s'interpréter par la formation de tétrasel neutre à partir du trisel acide :



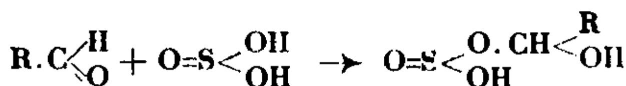
Trisel acide.



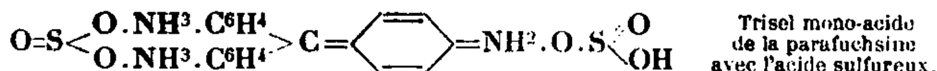
Pour ce qui est d'un excès de SO^2, il ne peut que fournir réversiblement, à partir du trisel un tétrasel incolore, qui, pas plus que celui de l'acide chlorhydrique, ne donne la réaction de Schiff :



La recoloration nécessite dans ce cas un excès d'aldéhyde susceptible de diminuer tout au moins localement la concentration d'acide sulfureux par fixation directe, ce qui explique la sensibilité moindre du réactif :

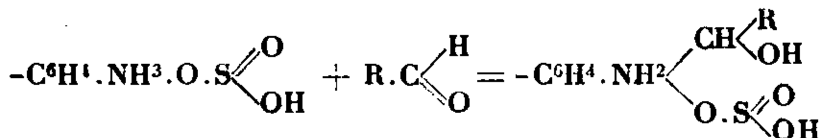


Nous avons en définitive une solution qui renferme, à la faveur de processus réversibles, des traces, trop faibles pour la colorer nettement, du corps suivant :

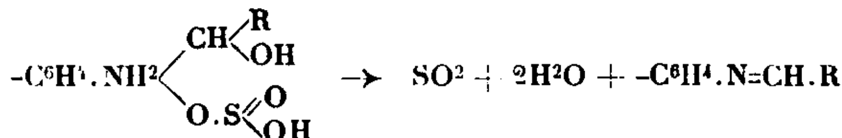


On ajoute un aldéhyde. En général, le liquide devient peu à peu rouge violacé. Que se passe-t-il?

Il est vraisemblable qu'il y a tout d'abord fixation d'aldéhyde par simple addition sur l'azote de groupements aminés par un mécanisme comparable à celui de l'aldolisation. Par la suite, et

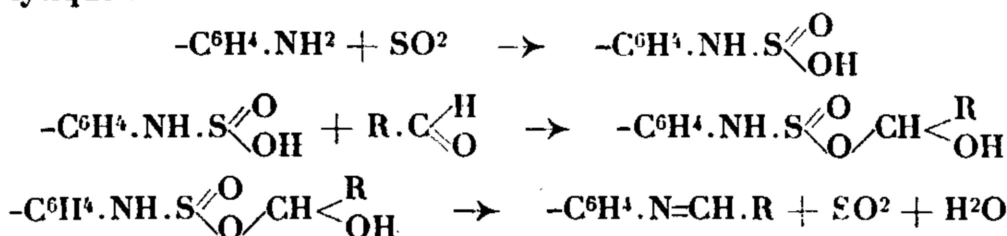


d'autant plus aisément qu'on est en solution plus concentrée, ce corps fragile, dont la formation le plus souvent fugitive ne peut être décelée facilement que dans le cas du formol que nous examinerons plus loin, donne la base de Schiff par élimination d'eau et d'acide :



C'est cette dernière substance violette, trop peu basique pour être sensiblement soluble dans l'eau sulfureuse, mais capable cependant de fixer un peu de gaz sulfureux, qu'ont certainement obtenu Wieland et Scheuing quand, pour expliquer la réaction de Schiff, ils ont fait réagir en milieu concentré des proportions équimoléculaires de parafuchsine, de gaz sulfureux et d'éthanal. Pour plus de détails sur

la question, nous renvoyons aux mémoires de Schiff qui insiste notamment sur la formation avec les amines et les aldéhydes de combinaisons transitoires dn gaz sulfureux (et non de l'acide sulfureux dans ce milieu pauvre en eau). Particulièrement fragiles, et même d'après Schiff tout à fait instables dans le cas particulier de la fuchsine, ce sont là des états intermédiaires qui facilitent la déshydratation en bases de Schiff, mais paraissent ne rien avoir de commun avec le complexe coloré et soluble de la réaction analytique :



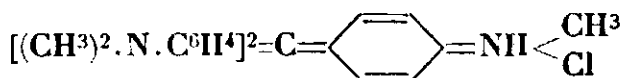
Formules de Schiff et de Wieland.

Ces auteurs semblent bien ne pas avoir vu nettement la différence fondamentale de structure probable entre tous ces composés et le complexe de Schiff dont la formation paraît bien être, comme nous allons le voir, une réaction aqueuse diluée, non pas entre la pararosaniline, l'aldéhyde et SO^2, mais entre la pararosaniline, l'aldéhyde et SO^3H^2.

Nous venons de supposer que l'atome d'azote avait fixé, par simple addition, une molécule d'aldéhyde : il en résulte une diminution de la basicité du groupement aminé correspondant. Il y a en général simple perte de l'acide qui salifiait cette fonction amine et peu à peu la déshydratation prévue, avec coloration, puis précipité violet de la base de Schiff. C'est ce qui se passe pour la parafuchsine décolorée par l'acide chlorhydrique, à cette différence près que la forte acidité du milieu maintient la base faible en solution bleue violacée. Dans l'interprétation du phénomène différent qui, avec l'acide sulfureux, aboutit à la formation du complexe coloré et soluble, nous devons tenir compte des deux remarques suivantes :

1° La réaction ne se fait pas avec les cétones pures, ce qui implique un rôle de l'hydrogène fixé au carbonyle aldéhydique.

2° La réaction est impossible, non seulement avec le vert malachite et le violet hexaméthylé, sans hydrogène aux azotes, mais aussi, sauf dans le cas du formol, avec le violet pentaméthylé qui n'en possède qu'un et qui par suite ne peut fixer qu'une molécule d'aldéhyde :

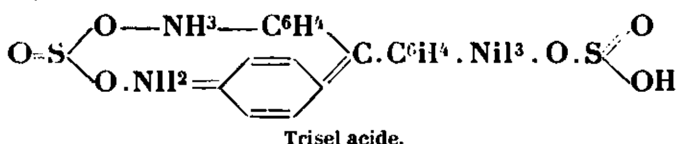


On peut aisément rendre compte de ces deux conditions et comme nous allons le voir, de tous les phénomènes observés, en ce qui concerne tant la couleur que l'instabilité du complexe et son mode de décomposition, en admettant la fixation des deux molécules d'aldéhyde, une sur chacun des azotes de deux des trois noyaux, suivie d'une élimination d'eau entre l'oxygène uni au

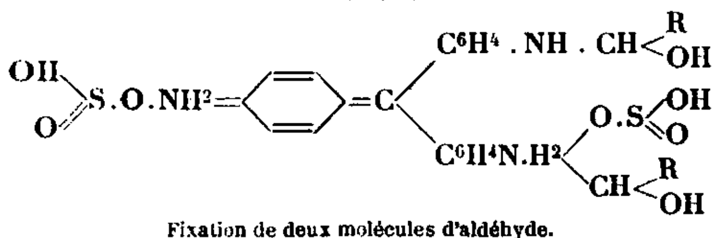
soufre de l'acide sulfureux par une double liaison et les hydrogènes à caractère réducteur des deux aldéhydes. Il y a rupture de l'équilibre entre le disel de l'acide leucosulfonique et le trisel acide en faveur de ce dernier jusqu'à disparition totale de la forme acide leucosulfonique, si la quantité d'aldéhyde est suffisante.

Quant à la molécule d'acide sulfureux qui n'a pu se maintenir par échange de valences de Kékulé, elle cesse de saturer le groupement aminé devenu moins basique et ne reste fixée qu'au noyau quinonique.

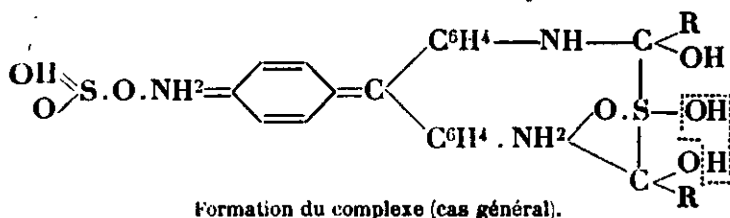
La salification, par un radical acide solidement retenu à l'un des $-NH^2$, empêche le retour à la forme moins basique d'acide leucosulfonique et stabilise par suite, tout au moins dans une large mesure, même en milieu chargé en SO^2, le noyau quinonique et la coloration :



Trisel acide.



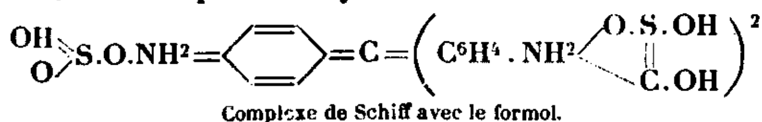
Fixation de deux molécules d'aldéhyde.



Formation du complexe (cas général).

Il y a sans doute ensuite, comme l'indique la formule, nouvelle élimination d'eau entre l'oxhydryle acide fixé au soufre et l'un des oxhydryles à fonction simili-alcool (hydrate d'aldéhyde), puis hydrolyse et destruction, ainsi que nous le verrons plus loin.

Cas du formol. — Chaque molécule de cet aldéhyde particulier possédant deux hydrogènes réducteurs, les deux molécules d'acide sulfureux resteront fixées. On aura un complexe bien plus stable (ce qui est parfaitement d'accord avec l'expérience), sa formation n'ayant pas nécessité le rapprochement des deux noyaux. Enfin, une réaction analogue, portant sur un seul noyau sera possible avec le violet pentaméthylé.



Complexe de Schiff avec le formol.

Sauf dans ce cas très particulier (violet pentaméthylé) notre interprétation implique donc toujours l'union de deux molécules

d'aldéhyde à une de parafuchsine, ce qui corrobore les déductions purement chimiques de Wieland et Scheuing.

Argument spectroscopique. — Quelle que soit l'interprétation qu'on puisse donner, l'expérience montre que la substance soluble et colorée ainsi formée avec les aldéhydes a un spectre caractéristique, présentant un maximum d'absorption entre 5.600 et 5.700 Å, différant nettement de celui des bases de Schiff, des produits d'addition fugitifs des aldéhydes avec les solutions très acides de fuchsine et surtout de celui de la fuchsine elle-même, plus ou moins acide, libérée par dilution ou par tous les agents capables de fixer le gaz sulfureux et de l'éliminer d'un réactif qui en contient peu.

A l'appui de notre théorie, on peut en outre citer les chiffres suivants. Si on ajoute du formol à de la fuchsine ou à de la parafuchsine neutre et diluée, il n'y a que très lentement formation d'un précipité de base de Schiff. Toutefois, la bande d'absorption qui avait son maximum à 5.370 Å subit un déplacement progressif durant quelques heures et se fixe à 5.480 Å :

$$5.480 - 5.370 = 110 \text{ Å}.$$

Cela paraît correspondre à la diminution du pouvoir auxochrome des NH^2 à la suite de la fixation par simple liaison de deux molécules de formol sur les noyaux salifiés.

Avec de la parafuchsine décolorée par juste ce qu'il faut d'acide chlorhydrique, il y a, uniquement dans le cas du formol, recoloration presque immédiate en rouge. (Maximum d'absorption 5.480 Å.) Ce n'est qu'au bout de quelques jours qu'on a la coloration, puis le précipité violet de base de Schiff. Avec de la fuchsine acide (Max. d'abs. 5.560 Å) même résultat : l'acide chlorhydrique cesse d'être fixé sur deux-NH^2, pour faire place à deux molécules d'aldéhyde. Le pouvoir auxochrome des groupements NH^2 est influencé de la façon suivante :

Perte de deux molécules de ClH.........	— 190 Å	
Fixation de deux molécules d'aldéhyde..	+ 110 Å	(pour le formol)
Différence..............	— 80 Å	

Avec les aldéhydes de rang plus élevé, le phénomène est presque instantané : avant que la solution ne devienne violette par précipitation de base de Schiff, on perçoit nettement à l'œil une coloration carmin fugace (moins bleutée que celle de la fuchsine acide. Max. d'abs. déplacé vers les plus petites longueurs d'onde) dont l'interprétation qui résulte de ce qui précède pouvait tout d'abord paraître difficile. C'est le cas du formol, où la lenteur de la réaction permet de suivre le phénomène au spectrographe, qui a fourni l'explication que nous venons de voir.

Mais il y a mieux : le maximum d'absorption de complexe de Schiff avec le formol est vers 5.670 Å pour un réactif suffisamment chargé en gaz sulfureux (14 g. au litre par exemple).

C'est précisément la valeur trouvée en ajoutant à 5.370 Å (parafuchsine neutre) le déplacement produit par fixations successives, dans un ordre quelconque :

1° de 2 molécules d'aldéhyde : + 110 Å

2° de 2 molécules d'acide (quel qu'il soit) ClH ou SO^3H^2 : + 190 Å

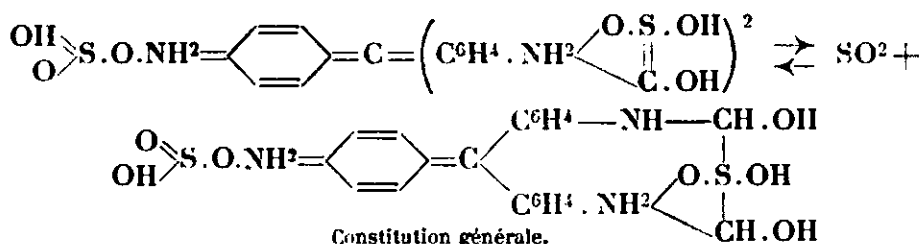
$$5.370 + 190 + 110 = 5.670 \text{ Å}$$

ce qui confirme encore le mécanisme proposé.

Dans le cas des autres aldéhydes, on a supposé la perte d'une fonction acide : cela donnerait pour le formol un max. d'abs. vers :

$$5.670 - 190/2 = 5.575 \text{ Å}.$$

Il semble bien en effet qu'alors que le maximum d'absorption des complexes avec les autres aldéhydes (*au moment de la formation*) reste à peu près fixe lorsque la concentration en SO^2 varie par exemple de 14 g. à 0,7 g. au litre, dans ce cas particulier il se déplace nettement vers les petites longueurs d'onde comme s'il pouvait y avoir équilibre entre la constitution spéciale à ce premier terme et celle que représente la formule générale :



Constitution générale.

Notons enfin qu'avec les autres aldéhydes, la différence — 190/2 Å, correspondant à la perte d'un équivalent d'acide, est en partie compensée par la lourdeur plus grande des radicaux substituants dont, conformément à une règle très générale dans la chimie des matières colorantes, l'influence sur l'auxochrome s'accentue avec l'augmentation du poids moléculaire. On trouve des valeurs croissant d'environ 20 Å par CH^2 :

Ethanal vers 5.605 Å Propanai vers 5.625 Å *n*. Butanal vers 5.640 Å

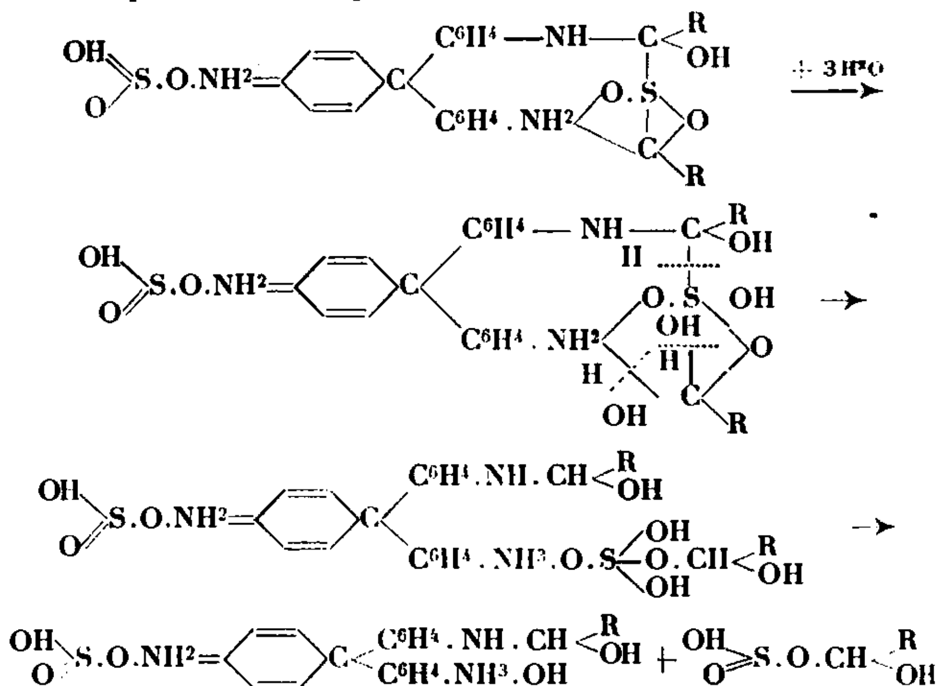
Destruction du complexe. — On sait que le gaz sulfureux et ses dérivés (bisulfites) ont une tendance énergique à s'unir avec les aldéhydes. Dans le cas particulier du formol, la coloration, d'ailleurs lente aussi à se former, résiste au temps dans son eau-mère.

Mais c'est là, comme le font ressortir les formules de constitution, un cas tout à fait exceptionnel, en dehors duquel l'expérience montre que, quelles que soient les conditions, le spectre caractéristique cesse bientôt d'exister, ce qui prouve que la substance soluble qui colorait l'eau-mère disparaît totalement en un temps de l'ordre de quelques heures, variable suivant sa concentration.

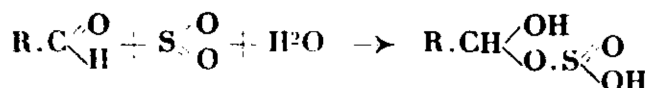
a) *Réactif pauvre en gaz sulfureux, sans excès d'aldéhyde.* — Dans ce cas, il n'y a jamais de décoloration et la transformation est difficilement perceptible à l'œil. Le spectre du complexe est remplacé par celui de la fuchsine. L'étude au spectrophotomètre a montré que cette transformation était accélérée par la dilution, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs, ce qui prouve

en faveur d'un phénomène d'hydrolyse lente et un peu complexe, qu'on peut représenter par le mécanisme suivant :

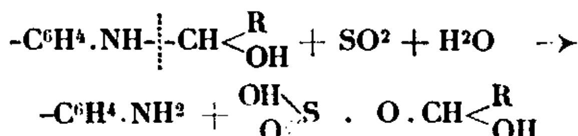
Décomposition du complexe :



On a du sulfite acide d'hydrate d'aldéhyde ou acide aldéhyde-sulfureux : ce corps déjà mentionné n'est (17 *bis*) stable qu'en solution aqueuse. Son existence a été mise en évidence par l'étude du phénomène thermique qui accompagne l'addition d'aldéhyde à une solution de gaz sulfureux :



La seconde molécule d'aldéhyde est, elle aussi, séparée de la parafuchsine par l'acide libre de la solution, qui se trouve ainsi à peu près complètement saturé, d'où la réapparition du colorant primitif.



b) *Réactif contenant un excès de gaz sulfureux.* — Si l'excès est par trop grand, le réactif est peu sensible du point de vue analytique : on a vu l'influence possible du tétrasel; de plus, une quantité d'aldéhyde trop faible pour donner une réaction rapide est directement fixée à l'état d'acide aldéhyde-sulfureux par l'acide de la solution et il n'y a pas de coloration. C'est cependant le cas dans lequel on se place le plus souvent, car il faut avant tout éviter

la régénération accidentelle de fuchsine dont la couleur, difficile à reconnaître, pour un œil non exercé, de celle du complexe de Schiff, pourrait induire en erreur.

On constate une décoloration progressive : le complexe de Schiff se dégrade rigoureusement dans sa teinte, jusqu'à disparition totale. C'est tout simplement la fuchsine libérée peu à peu par hydrolyse et destruction du complexe qui passe à l'état d'acide leucosulfonique. Cette décoloration, sauf dans le cas de concentrations énormes en gaz sulfureux (plus de 20 g. au litre par exemple) se fait avec une vitesse sensiblement égale à celle avec laquelle apparaît le spectre de la fuchsine acide en l'absence d'un excès ; ce qui était à prévoir, la décoloration de la fuchsine étant beaucoup plus rapide encore que la destruction spontanée du colorant de Schiff. On sait depuis longtemps que la solution ainsi décolorée constitue à nouveau, jusqu'à élimination totale du gaz sulfureux, un excellent réactif.

c) C'est précisément ce qui se produit lorsque la solution renferme *à la fois un excès de gaz sulfureux et un excès d'aldéhyde* par rapport à la fuchsine. La décoloration est ralentie. Toutefois, s'il y a beaucoup de gaz sulfureux par rapport à l'aldéhyde, il peut y avoir encore combinaison directe au sein du liquide et le complexe une fois détruit ne se refait plus, la décoloration est alors aussi rapide que dans le cas précédent.

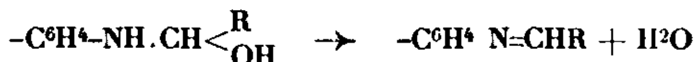
Une série de clichés en fonction du temps suivie de leur étude spectro-photométrique montre clairement d'abord l'apparition de la coloration de Schiff dont le maximum d'absorption a été observé pour 5.640 Å dans le cas de l'aldéhyde butylique normal. L'intensité atteint son maximum après 10 minutes environ. Peu à peu, le maximum d'absorption se déplace jusqu'à 5.560 Å et on obtient après 24 heures un spectre identique à celui de la fuchsine rendue acide par une notable quantité d'acide chlorhydrique ou une trace de gaz sulfureux. Dans le cas étudié, l'intensité de la coloration décroissait, ce qui prouve qu'une partie de la substance colorée passait à l'état de dérivé leucosulfonique sous l'influence d'un excès de gaz sulfureux très faible sur la quantité d'aldéhyde. (Si toute la fuchsine était revenue à l'état de sel triacide, le calcul a montré que le rapport des constantes d'absorption pour le maximum de la bande étant égal à 0,92/0,75 = 1,22 le maximum aurait dû s'élever tout en se déplaçant.)

d) *Réactif pauvre en gaz sulfureux et chargé en aldéhyde.* — L'aldéhyde se fixe sur la fuchsine, libérée comme dans *a*) par hydrolyse :



$$-C^6H^4.NH.CH<^{R}_{OH}$$

Peu à peu il y a élimination d'eau et formation de base de Schiff qui précipite sous forme de poudre violette :



$$-C^6H^4-NH.CH<^{R}_{OH} \rightarrow -C^6H^4\ N=CHR + H^2O$$

Une étude en milieu homogène permet de vérifier que la substance

violette ainsi obtenue est bien la base de Scbiff (qni se fait d'ordinaire en l'absence totale d'eau et de gaz sulfureux). Nous avions espéré aussi pouvoir comparer les diagrammes de poudres fournis par les rayons X, mais malgré la croissance progressive des particules dans l'eau-mère, nous n'avons obtenu, après dix jours, que le cercle flou caractéristique des substances amorphes.

La solution décolorée ne renferme plus de fuchsine : une nouvelle addition de gaz sulfureux, d'aldéhyde ou des deux à la fois ne la recolore pas.

Remarques.

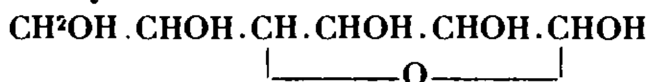
I. *Cas des aldéhydes insolubles.* — On se trouve en présence d'un excès presque inévitable d'aldéhyde qui dissout la base de Schiff formée, jusqu'à enlèvement de toute la fuchsine de la solution :

Nous avons commencé à généraliser cette étude au cas des aldéhydes insolubles dans l'eau en utilisant un solvant convenable comme l'acide acétique ou mieux l'alcool plus ou moins dilué qu'il est facile de débarrasser de toute trace d'aldéhyde. F. Dunlap (*).

II. *Cas des aldéhydes non saturés.* — L'aldéhyde crotonique agit très énergiquement pour donner un complexe relativement stable, mais s'altère vite par dissolution dans l'eau.

Avec l'acide chlorhydrique concentré, l'aldéhyde achève la décoloration au lieu de recolorer. Il serait intéressant ici, comme dans le cas du formol, de suivre la réaction par analyse spectrographique et de chercher à donner une interprétation de tous les faits observés.

III. *Cas des sacres.* — Tout se passe comme si le sucre aldéhydique fixait, à la faveur d'une réaction équilibrée, le gaz sulfureux de la solution et la majeure partie de celui qui décolore et salifie la fuchsine. Les cétoses étant sans action, on ne peut attribuer le phénomène aux fonctions alcool, mais à la fonction éther-oxyde d'hydrate d'aldéhyde :



qui peut s'ouvrir pour réagir un peu sur le gaz sulfureux, mais qui paraît tout à fait incapable de se fixer sur les groupements aminés de la fuchsine.

Applications analytiques.

a) *Analyse qualitative. — Recherche de la fonction aldéhyde.* — C'était jusqu'à présent la seule utilisation de la réaction de Schiff. Ici déjà l'emploi du spectrographe est avantageux : il permet de dire à coup sûr si on a le spectre du complexe caractéristique de la fonction aldéhyde, ou celui de la fuchsine accidentellement régénérée, par dilution, par oxydation ou par neutralisation du gaz sulfureux. (Voir *figure* 1.) On peut se permettre ainsi de diminuer la quantité de gaz sulfureux, sans avoir à craindre de confondre ce retour à la fuchsine avec une réaction positive. D'où une ang-

(*) F. Dunlap. Voir ce *Bull.*, p. 505.

mentation de la sensibilité, déjà remarquable pour les premiers termes (1/10 à 1/100 g. d'aldéhyde au litre d'eau).

Caractérisation d'un aldéhyde déterminé. — A cause de son comportement très particulier (Position du maximum d'absorption. Stabilité du complexe), on reconnait immédiatement le formol, soit par, soit en mélange avec un des termes suivants de la série.

L'aldéhyde crotonique pur serait, lui aussi, facile à identifier.

Dans ces deux cas, l'étude en fonction du temps de l'intensité de la coloration, avec un réactif déterminé chargé en gaz sulfureux, est tout à fait caractéristique. (Voir *figure* 2.)

Pour les aldéhydes gras solubles dans l'eau la distinction est plus difficile. Toutefois, le tracé de la courbe d'absorption permet, par repérage du maximum et examen de l'allure générale, de voir, de préférence par comparaison, à quel aldéhyde on a affaire.

Nous avons vérifié ainsi la présence d'éthanal dans l'alcool et dans l'acide acétique ordinaires. On sait depuis longtemps déjà que l'alcool pur ne donne pas la réaction de Schiff.

Il serait du plus haut intérêt de généraliser à tous les aldéhydes cette méthode d'identification qui présente d'énormes avantages :

1° Seules les impuretés possédant la fonction aldéhyde sont vraiment gênantes.

2° On peut opérer sur des traces infimes.

3° Il n'est pas nécessaire de préparer et de purifier un dérivé caractéristique comme dans la méthode des points de fusion ni même d'en faire un à l'état impur, comme pour l'identification par les diagrammes de poudres aux rayons X.

La réaction de Schiff va précisément choisir elle-même, dans le milieu complexe le produit qui nous intéresse, l'aldéhyde, pour en soumettre un dérivé convenable à l'examen spectrographique.

Il serait avantageux pour les aldéhydes insolubles, ce qui est presque toujours le cas, d'opérer en milieu homogène à l'aide d'alcool aqueux rigoureusement débarrassé d'aldéhyde par ébullition à reflux, récente et prolongée, sur de la potasse, puis sur du chlorhydrate de métaphénylène diamine (20) ou pins simplement par action de l'oxyde d'argent (19). Il faut au préalable voir si le solvant ne modifie pas la marche de la réaction et dans quelle mesure il altère les spectres. C'est ainsi que, dans le cas d'un excès d'aldéhyde, la formation de base de Schiff, soluble dans l'alcool, est fort gênante ici.

b) *Analyse quantitative.* — L'étude en a été à peine abordée ; beaucoup d'observations demanderaient à être vérifiées ou précisées, mais déjà les applications paraissent assez nombreuses.

Dosage par comparaison. — On peut doser : 1° un aldéhyde soluble quelconque par comparaison avec des solutions types obtenues par pesée et par dilution.

2° un mélange de formol et d'un autre aldéhyde (Voir *figure* 3.).

Toutefois, il ne faut pas se dissimuler que la difficulté de se mettre, pour un milieu aussi complexe, dans des conditions rigoureusement identiques, et que la perte d'activité des solutions d'aldéhydes, rendent une telle évaluation excessivement empirique.

Dans le cas d'un aldéhyde unique, la méthode n'est ni plus simple ni plus rapide que la méthode à l'hémoglobine, imaginée par P. Bruylants (13) pour le citral, et qui est susceptible d'être généralisée aux autres aldéhydes.

Dosage absolu. — Considérons la saturation systématique de volumes égaux de réactif par des quantités croissantes d'aldéhyde et revenons à l'interprétation de la courbe à quatre branches de la *figure* 7.

La détermination de C nous fournit le *dosage antagoniste du gaz sulfureux total de la solution et de l'aldéhyde, la fuchsine n'agissant plus que comme indicateur.* Il semble bien ressortir des expériences faites que la correspondance se fait exactement molécule à molécule entre le gaz sulfureux et le poids P d'aldéhyde *effectivement mis en solution*, à condition, bien entendu, qu'il n'y ait pas eu d'oxydation. On a donc là un vrai dosage d'aldéhyde, qui peut être rendu précis par l'emploi d'une solution très pauvre en fuchsine, assez chargée en gaz sulfureux, ce qui est presque toujours le cas.

On a vu de plus que nous sommes conduits à penser que la partie AB de la courbe, très inclinée, correspond à l'action sur la fuchsine du groupement aldéhydique $-C{\lessdot}^{H}_{O}$ libre. Il est intéressant de chercher à en déduire le poids *p* d'aldéhyde vrai, non polymérisé ni hydraté, par litre. On pourra alors définir l'activité plus ou moins grande de l'aldéhyde en solution par le rapport *p*/P, *indice de carbonyle aldéhydique* libre. Nous avons l'intention, dans un prochain travail, de revenir sur la manière dont s'introduit cette quantité et d'en examiner les propriétés.

(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de M. Urbain.
Institut de Chimie de Paris, Laboratoire de M. Marquis.)

37. — Contribution à l'étude de pipérazines substituées : Etude des bis-tétraméthylène pipérazines stéréoisomères (3e mémoire); par MM. GODCHOT et MOUSSERON.

(14.11.1931.)

Nous avons étudié dans ce mémoire les trois bis-tétraméthylène-pipérazines obtenues par nous (F. 132°, F. 106°, F. 62°), ainsi que plusieurs sels et dérivés; les différences de solubilité des divers urates montrent l'influence de la position spatiale des substitutions. Il a été possible de confirmer leur constitution par hydrogénation directe de la phénazine, ainsi que par leur déshydrogénation conduisant à cette même substance.

L'hydrogénation de la bis-tétraméthylène pyrazine F. 107-108° nous a fourni trois pipérazines stéréoisomères (voir mémoire précédent page 360).

L'alcool et le sodium, l'amalgame d'aluminium et l'hydrogène en

présence de nickel vers 160°, ont donné d'une part une bis-tétraméthylène pipérazine (F. 132-133°).

L'hydrogène en milieu acétique et en présence de platine catalytique a fourni d'autre part deux stéréoisomères F. 106-107°, F. 62-63°, séparés, par cristallisation dans l'alcool, de leurs dérivés dinitrosés.

§ I. — Bis-tétraméthylène pipérazine-α F. 132-133°.

Cette base est microcristalline, blanche, se carbonatant faiblement à l'air, sublimable, très légèrement soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, l'alcool à froid, assez soluble dans l'alcool à chaud, l'acétone, le benzène.

Dans l'alcool éthylique, elle cristallise en fines aiguilles soyeuses, avec deux molécules d'alcool : $C^{12}H^{22}N^2,2C^2H^5OH$ qu'elle perd à froid par exposition dans le vide (calculé : C^2H^5OH 0/0 = 32,10 trouvé : 32,45).

Cette substance est nettement basique et fournit des sels bien cristallisés que nous décrirons plus loin.

Cryoscopie. — Subst., 1gr,119, benzène 43gr,458, Δt 0°,67. — Trouvé : P. M., 192. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2$: P. M., 194.

Détermination de l'alcalinité. Ce dosage rappelle celui indiqué par A. Astruc (1) sur l'hydrate de pipérazine qui apparaît comme bibasique en présence d'hélianthine alors qu'il est monobasique si l'on utilise la phénolphtaléine.

Subst., 0gr,102; SO^4H^2 $n/10$, 105. — Trouvé : 0gr,102.

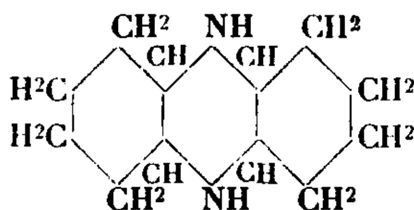
Ce résultat analytique indique que cette substance est bibasique et que son P. M. correspond bien à celui de $C^{12}H^{22}N^2$.

Indiquons les résultats de l'analyse :

Dosage N. — Subst. 0gr,180; N, 22cm³,1 à 14° sous 761 mm. — Trouvé : N 0/0, 14,53. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2$: N 0/0, 14,44.

Dosage C-H. — Subst., 0gr,1565; CO^2, 0gr,425; H^2O, 0gr,163. — Trouvé : C 0/0, 74,05, H 0/0, 11,57. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2$: C 0/0, 74,21, H 0/0, 11,34.

Ces différents résultats nous permettent donc d'attribuer à la base (F. 132°) la formule $C^{12}H^{22}N^2$; nous verrons plus loin que cette substance est bien une bis-tétraméthylène pipérazine :



Dérivé dinitrosé. — Il est obtenu par action du nitrite de sodium sur une solution faiblement chlorhydrique de la base, le précipité formé est essoré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'alcool absolu; il apparaît sous forme de prismes jaune clair F. 161-162°.

(1) Thèse Pharmacie Sup., Montpellier, 1900.

Dosage N. — Subst., $0^{gr},177$; N, 35 cm³ à 18° sous 767 mm. — Trouvé : N 0/0, 22,57. — Calculé pour $C^{12}H^{20}N^4O^2$, N 0/0, 22,22.
Dosage C-H. — Subst., $0^{gr},215$; CO^2, $0^{gr},166$; H^2O, $0^{gr},160$. — Trouvé : C 0/0, 56,82; H 0/0, 8,23. — Calculé pour $C^{12}H^{20}N^4O^2$: C 0/0, 57,14, H 0/0, 7,93.

Nous avons tenu à prouver que la décomposition de ce dériyé dinitrosé par un acide donnait naissance à la même pipérazine, F. 132°, dont on était parti ; à cet effet dans un ballon on chauffe durant deux heures :

Derivé dinitrosé F. = 161-162°	2 g
Acide chlorhydrique 1/3	10 cm³

Après avoir éliminé l'acide dans le vide, le liquide est repris par l'eau glacée et additionné de potasse en excès; on extrait à plusieurs reprises par l'éther, le solvant est ensuite évaporé et le résidu de la distillation recristallisé dans l'alcool; on obtient ainsi des aiguilles soyeuses, amères F. 133°, représentant bien la bis-tétraméthylène pipérazine de départ, sans qu'il y ait eu par conséquent passage d'un isomère à un autre.

Dérivé dibenzoylé. — Ce composé ne peut être préparé par action du chlorure de benzoyle sur la pipérazine, en présence de pyridine, alors que Sasaki et Hashimoto (2) obtiennent par ce procédé le dérivé dibenzoylé de la 2.5-dicétopipérazine.

Aussi a-t-on appliqué la méthode de Claisen par action du chlorure de benzoyle sur la base aminée en milieu éther absolu et en présence de carbonate de potassium. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

Bis-tétraméthylène pipérazine F. 133°	2 g
Carbonate de potassium sec.............	8 g
Ether anhydre...........	100 cm³

et on introduit peu à peu 4 g. de chlorure de benzoyle, tout en chauffant durant dix heures à l'ébullition. Le réaction terminée, on ajoute de l'eau et on abandonne à l'air quelques jours pour que l'excès de chlorure de benzoyle se décompose; la liqueur est extraite à l'éther et le solvant évaporé; le résidu huileux obtenu est dissous dans l'alcool absolu pour cristallisation. Il se dépose tout d'abord des cristaux opaques possédant un point de fusion élevé, puis les eaux-mères alcooliques abandonnent ensuite des cristaux transparents plus facilement fusibles, formés probablement par de l'acide benzoïque. Les cristaux séparés en tête de cristallisation sont recristallisés dans l'alcool et fournissent une poudre micro-cristalline présentant un P. F. 234-235° (capillaire fermé).

Dosage N. — Subst., $0^{gr},192$; N, $12^{cm^3},1$ à 19° sous 760 mm. — Trouvé : N 0/0, 7,21. — Calculé pour $C^{12}H^{20}N^2.2CO.C^6H^5$: N 0/0, 6,99.

Le composé obtenu est donc bien un dérivé dibenzoylé.

Picrate $C^{12}H^{22}N^2, C^6H^2(NO^2)^3OH$. — On l'obtient en mélangeant les solutions alcooliques de base et d'acide picrique; le picrate amorphe est essoré, lavé rapidement à l'alcool et recristallisé dans

(2) *D. Ch. G.*, 1921, t. 54, p. 2688.

l'alcool absolu ; il se sépare de belles aiguilles jaunes qui se décomposent sans fondre vers 270°.

Dosage N. — Subst., 0gr,162 ; N, 23cm³,3 à 18° sous 758 mm. — Trouvé : N 0/0, 16,49. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,C^6,H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 16,54.

Le composé analysé est donc un monopicrate.

Dérivé bromé $C^{12}H^{18}N^2Br^4,2BrH$. — La base en solution dans le tétrachlorure de carbone est additionnée de brome jusqu'à coloration jaune clair ; il se précipite une substance jaune.

Dosage Br. — Subst., 0gr,187 ; BrAg, 0gr,295. — Trouvé : Br 0/0, 71,80. — Calculé pour $C^{12}H^{18}N^2Br^4,2BrH$: Br 0/0, 71,42.

Dithiocarbamate. — Les amines secondaires fournissent en général des composés blancs insolubles par fixation d'une molécule de sulfure de carbone ; cependant la bis-tétraméthylène pipérazine, diamine secondaire, ne donne pas de dithiocarbamate.

Chloroplatinate $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,Cl^4Pt,3H^2O$. — Il est obtenu par action du chlorure de platine sur une solution neutre de chlorhydrate de la base ; après essorage et lavage rapide à l'eau, le précipité est mis à cristalliser dans l'eau ; il se sépare des cristaux jaunes se décomposant vers 240° avant de fondre.

Dosage H²O. — Subst. dess. à l'air, 0gr,638. Perte à 100°, 0gr,051 ; H 0/0, 7,99. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,Cl^4Pt,3H^2O$: H 0/0, 7,80.

Dosage Pt. — Subst. dess. 0gr,300 ; Pt, 0gr,097 ; Pt 0/0, 32,33. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,Cl^4Pt$: Pt 0/0, 32,28.

Le chloroplatinate cristallise donc avec trois molécules d'eau.

Chloaurate $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^3Au$. — On l'obtient par précipitation d'une solution concentrée de chlorhydrate de la base par le chlorure d'or ; le produit obtenu est recristallisé dans l'eau ; il se décompose vers 220° avant de fondre.

La perte à 100° étant sensiblement nulle, le chloaurate cristallise sans eau.

Dosage Au. — Subst. dess., 0gr,420 ; Au, 0gr,190 ; Au 0/0, 45,23. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^3Au$: Au 0/0, 45,10.

Sel de mercure $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^2Hg$. — La solution neutre de chlorhydrate de la base est additionnée de chlorure mercurique ; le précipité blanc obtenu est lavé à l'eau ; par chauffage la pipérazine se sublime.

Dosage Hg. — Subst., 0gr,407 ; HgS, 0gr,235 ; Hg 0/0, 49,63. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^2Hg$: H 0/0, 49,44.

Sel stanneux $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^2Sn$. — Il est obtenu par action du chlorure stanneux sur une solution concentrée et neutre du chlorhydrate de pipérazine ; le précipité est lavé rapidement à l'eau.

Dosage Sn. — Subst., 0gr,300 ; SnO², 0gr,140 ; Sn, 0/0, 36,66. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^2Sn$: Sn, 0/0, 36,78.

Chlorhydrate $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,6H^2O$. — On l'obtient par action de l'alcool absolu saturé à froid de gaz chlorhydrique sec sur une solution alcoolique de bis-tétraméthylène pipérazine ; le chlorhydrate ainsi précipité est lavé à l'alcool-éther pour éliminer l'acide libre, puis il est dissous dans l'eau pour cristallisation. Il apparaît

sous la forme de prismes blancs, assez solubles dans l'eau, se sublimant par chauffage lent au-dessus de 200°.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, $0^{gr},339$. Perte à 100°, $0^{gr},97$; H 0/0, 28,80. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,6H^2O$: H 0/0, 28,80.

Dosage ClH (Vohlard). — Subst. dess. $0^{gr},140$; $NO^3Agn/10$ combiné, $10^{cm^3},6$; ClH 0/0, 27,61. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH$: ClH 0/0, 27,33.

On a donc un dichlorhydrate cristallisant avec six molécules d'eau.

Bromhydrate. $C^{12}H^{22}N^2,2BrH,6H^2O$. — Il est obteu par un procédé analogue au précédent, le sel jaunit faiblement avec le temps.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, $0^{gr},320$. Perte à 100°, $0^{gr},75$; H^2O 0/0, 23,43. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2BrH,6H^2O$: H^2O 0/0, 23,27.

Dosage BrH (Vohlard). — Subst., $0^{gr},245$; $NO^3Agn/10$ combiné, $13^{cc},8$; BrH 0/0, 45,71 — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2BrH$: BrH, 0/0, 46,50.

Le dibromhydrate cristallise avec six molécules d'eau.

Iodhydrate. $C^{12}H^{22}N^2,2IH,6H^2O$. — Ce sel s'obtient en traitant la base par l'acide iodhydrique et insolubilisant le sel par un mélange d'alcool et d'éther; après essorage on le fait cristalliser dans l'eau. Il se décompose peu à peu en brunissant.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, $0^{gr},360$. Perte à 100°, $0^{gr},70$; H^2O 0/0, 19,44. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2IH,6H^2O$: H 0/0, 19,35.

Dosage IH (Vohlard). — Subst. dess., $0^{gr},290$; $NO^3Agn/10$ combiné, $12^{cm^3},9$; IH 0/0, 56,89. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2IH$: IH 0/0, 56,88.

Sulfate $C^{12}H^{22}N^2,SO^4H^2$. — On l'obtient par action de l'acide sulfurique étendu sans excès sur la base et abandon à cristallisation sous cloche avec potasse; après recristallisation dans l'eau dans laquelle il est peu soluble, le sulfate se sépare sous forme de cristaux en tables.

Dosage H^2O. — La perte à 100° étant négligeable, le sulfate cristallise sans eau.

Dosage SO^3. — Subst., $0^{gr},350$; SO^4Ba, $0^{gr},280$; SO^3 0/0, 27,50. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,SO^4H^2$: SO^3 0/0, 27,39.

Le sulfate ne possède donc pas d'eau de cristallisation.

Tartrate. $C^{12}H^{22}N^2,C^4O^6H^6 2,5H^2O$. — On prépare ce sel par mélange de quantités équimoléculaires d'acide tartrique d. et de bis-tétraméthylène pipérazine en solution dans l'alcool absolu; le précipité obtenu est essoré, lavé à l'alcool et recristallisé dans l'eau. Cristaux blancs en forme de prismes, non efflorescents peu solubles dans l'eau.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, $0^{gr},490$. Perte à 100°, $0^{gr},055$; H^2O 0/0, 11,22. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,C^4O^6H^6,2,5H^2O$: H^2O 0/0, 11,55.

Dosage N. — Subst., $0^{gr},220$; N, $15^{cm^3},8$ à 18° sous 762 mm. — Trouvé : N 0/0, 8,28. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,C^4O^6H^6$: N 0/0, 8,13.

Etude du pouvoir rotatoire. — Les cristaux de tête sont dissous dans l'eau et on détermine la déviation polarimétrique de la solution.

Subst., $0^{gr},220$; H^2O, 60 gr.; L = 5 dm.; $\rho = +12'$; $\alpha_D = +10°,9$.

En poursuivant la cristallisation, on sépare des cristaux paraissant identiques aux premiers, possédant 2,5H^2O de cristallisation et dont on détermine le pouvoir rotatoire.

Subst., 0gr,108; H^2O, 30 g.; L = 5 dm.; $\rho = +12'$; $\alpha_D = +11°,1$.

Les pouvoirs rotatoires des deux sortes de cristaux étant très voisins, aucun dédoublement n'a été réalisé par cristallisation fractionnée du tartrate.

d-Campho-β-sulfonate. $C^{12}H^{22}N^2,2C^{10}H^{15}O,SO^3H$, — Une solution alcoolique de la base est additonnée d'acide β-camphosulfonique (3) en proportion équimoléculaire; une masse cristalline précipite, on l'essore et après dissolution dans l'eau on l'abandonne à cristallisation.

Ces cristaux obtenus sont brillants, volumineux, solubles dans l'eau, fondent vers 290° et recristallisent sans eau.

Dosage N. — Subst., 0gr,580; N, 11cc,2 à 18° sous 767 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,46. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2C^{10}H^{15}O,SO^3H$: N 0/0, 4,25.

Etude du pouvoir rotatoire. — Le sel a été soumis à une cristallisation fractionnée dans l'eau, et le pouvoir rotatoire des cristaux de tête et de queue a été déterminé.

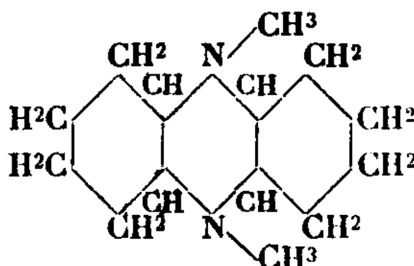
I. Subst., 0gr,513; H^2O. 12 g.; L = 2 dm.; $\rho = +1°,24'$; $\alpha_D = +16°,3$.
II. Subst., 0gr,343; H^2O, 12gr,5; L = 2 dm.; $\rho = +52'$; $\alpha_D = +15°,8$.

Les deux pouvoirs rotatoires étant sensiblement les mêmes, aucun dédoublement n'est possible par l'acide *d*.campho-β-sulfonique.

En outre, nous avons déterminé la solubilité dans l'eau de l'urate de la bis-tétraméthylène pipérazine (F. 133°).

0gr,450 de base et 0gr,750 d'acide urique ont été mis en contact avec 50 cm³ d'eau; après agitation et abandon de plusieurs heures à 15° il a été prélevé 13gr,583 de solution saturée, qui, après évaporation ont fourni un résidu sec de 0gr,129 (4); la solubilité correspond donc à une partie de sel dans 104 parties d'eau à 15°. A 35° une partie d'urate se dissout dans 57 parties d'eau. Notons que la solubilité de cet urate est moins élevée que celle de l'urate de l'hydrate de pipérazine, une partie de ce dernier étant soluble dans 41 parties d'eau à 15°.

§ II. — N-Diméthyl bis-tétraméthylène pipérazine-α.



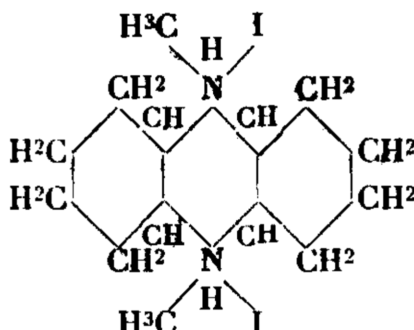
(3) Reychler *Bull. Soc. Chim.*, 1898 (3), t. 1, p. 122,
(4) La bis-tétraméthylène-pipérazine F. 133° est presque insoluble dans l'eau.

Divers auteurs ont entrepris la préparation de dérivés alcoylés à l'azote de différents composés pipéraziniques.

Ladenburg (5) obtient la N-diméthyl-pipérazine par action du méthylsulfate de potassium sur une solution aqueuse de pipérazine à l'ébullition. Stroemholm (6) prépare plusieurs sels de tétra-alcoylpipérazoniums suivant un mode opératoire voisin. Abderhalden (7) fait agir l'iodure de méthyle sur une solution de diméthyl-2.5-pipérazine en milieu alcool méthylique à l'ébullition pour obtenir le dérivé N-diméthylé.

De notre côté, nous avons préparé la N-diméthyl-bis-tétraméthylène-pipérazine-α en suivant une technique semblable à celle indiquée par Abderhalden, par formation du diiodométhylate, élimination de l'iode par le sulfate d'argent et obtention du dérivé N-diméthylé par élimination de l'ion SO^4 par l'hydroxyde de baryum.

DIIODOMÉTHYLATE.



Dans un ballon on place :

Bis-tétraméthylène pipérazine-α F. 133°........	3g,88
Alcool méthylique............................	30 cm³

et on introduit peu à peu 6 g. d'iodure de méthyle tout en chauffant deux heures à l'ébullition; le filtrat est ensuite concentré dans le vide et abandonné à cristallisation; de petits cristaux prismatiques se séparent, et après recristallisation dans l'alcool méthylique, ils possèdent un point de fusion voisin de 300°, avec commencement de décomposition. Le rendement obtenu dans cette préparation est assez faible.

Dosage iode. — Subst., 0gr,096; NO^3Ag $n/20$ combiné, 6cm³,1. — Trouvé : I 0/0, 53,54. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2CH^3I$: I 0/0, 53,11.

Le composé obtenu est donc bien le diiodométhylate de la bis-tétraméthylène-pipérazine.

Le MONOIODOMÉTHYLATE a également été préparé, par action d'une solution de soude 3 N sur le dérivé diiodométhylate; après extraction par le chloroforme et évaporation on obtient un composé fusible vers 200°.

(5) *D. Ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 2400

(6) *D. Ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 143.

(7) *Zeit. f. Phisiol. Chem.*, 1925, t. **149**, p. 94.

Dosage iode. — Subst., $0^{gr},177$; $NO^3Ag\, n/20$ combiné, $10^{cm^3},6$. — Trouvé I 0/0, 37,97. — Calculé pour $C^{11}H^{21}N^2,CH^3I$: I 0/0, 37,78.

L'analyse montre donc que le dérivé était bien le monoiodométhylate de la bis-tétraméthylène-pipérazine.

Examinons maintenant le passage du dérivé diiodométhylé à la base N-diméthyl-bis-tétraméthylène-pipérazine.

Dans un ballon on place :	Diiodométhylate.....	2 g.
	SO^4Ag^2	$1^{g},300$
	H^2O.................	25 cm^3

Après une heure d'agitation, l'iodure d'argent est séparé par filtration et le filtrat additionné de $1^{gr},500$ de baryte; la base diméthylée ainsi libérée est extraite à l'éther à plusieurs reprises, et après évaporation du solvant le résidu est recristallisé dans l'alcool absolu; de petites plaques cristallines sans amertume se séparent et possèdent un P. F. 108-109°; le rendement est relativement peu élevé.

Cette substance a été analysée en vue d'établir sa grandeur moléculaire.

Dosage N (Kjeldahl). — Subst., $0^{gr},029$; $SO^4H^2\, n/29$, $5^{cm^3},2$ (8). — Trouvé : N 0/0, 12,55. — Calculé pour $C^{11}H^{20}N^2,2CH^3$: N 0/0, 12,61.

Détermination de l'alcalinité. — Le dosage est effectué en présence d'hélianthine.

Subst., $0^{gr},035$; $SO^4H^2\, n/20$, $6^{cm^3},2$ (9). — Trouvé : $0^{gr},0344$.

L'ensemble de ces dosages montrent que la substance analysée possède bien la constitution du dérivé N-diméthylé de la bis-tétraméthylène-pipérazine, mais la faible quantité obtenue ne nous a pas permis d'en faire une étude plus approfondie.

§ III. — Bis-tétraméthylène-pipérazine-β F. 106-107°.

Cette substance microcristalline dont l'obtention a été signalée précédemment se carbonate facilement, et s'altère rapidement en solution; elle est très faiblement soluble dans l'eau, mais soluble dans la plupart des solvants, alcool, benzène, chloroforme, etc...

Elle fournit des dérivés et des sels bien cristallisés.

Détermination de l'alcalinité. — Comme son isomère, la bis-tétraméthylène-pipérazine F. 106-107° est bibasique en présence d'hélianthine.

Subst., $0^{gr},070$; $SO^4H^2\, n/10$, $7^{cm^3},1$ (10). — Trouvé : $0^{gr},069$.

(8) La substance est kjeldahlisée, et l'ammoniac formé entraîné dans l'appareil Parnas et Wagner et dosé par $SO^4H^2\, n/20$ en présence de rouge de méthyle.

(9) 1000 cm^3 $SO^4H^2\, n$ correspondent à 111 g. de base.

(10) 1000 cm^3 $SO^4H^2\, n$ correspondent à 97 g. de base ($C^{12}H^{22}N^2$) en présence d'hélianthine.

L'analyse a conduit aux résultats suivants :

Dosage N. — Subst., $0^{gr},165$; N, $21^{cm^3},1$ à 20°, sous 762 mm. — Trouvé : N 0/0, 14,60. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2$: N 0/0, 14,44.

Dosage C-H. — Subst., $0^{gr},108$; CO^2, $0^{gr},294$; H^2O, $0^{gr},109$. — Trouvé : C 0/0, 74,23; H 0/0, 11,21. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2$: C 0/0, 74,20; H 0/0, 11,34.

Ces résultats nous permettent d'assigner à la base analysée la formule $C^{12}H^{22}N^2$.

DÉRIVÉ DINITROSÉ $C^{12}H^{22}N^2,2NO$. — On l'obtient par action du nitrite de sodium par une solution faiblement chlorhydrique de la base; après recristallisation dans l'alcool il se sépare des prismes octaédriques F. 182-183° dont l'analyse a été indiquée plus haut.

PICRATE $C^{12}H^{22}N^2,C^6H^2(NO^2)^3OH$. — Par action d'une solution alcoolique d'acide picrique sur une solution de base dans l'alcool un picrate prend naissance; après recristallisation dans l'alcool se séparent de petites aiguilles jaunes se décomposant vers 250°.

Dosage N. — Subst., $0^{gr},140$; N, $20^{cm^3},1$, à 17° sous 753 mm. — Trouvé : N 0/0, 16,43. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,C^6H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 16,54.

Le produit analysé est donc un monopicrate.

DITHIOCARBAMATE. — La base en solution alcoolique ne fournit aucun précipité avec le sulfure de carbone.

CHLOROPLATINATE. $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,Cl^4Pt,2H^2O$. — On l'obtient par action du chlorure de platine sur une solution concentrée de chlorhydrate de la base; le précipité est essoré, lavé rapidement à l'eau, et soumis à une cristallisation dans l'eau; il se sépare des cristaux jaunes se décomposant vers 230°.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, $0^{gr},550$. Perte à 100°, $0^{gr},030$; H^2O 0/0, 5,45. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,Cl^4Pt,2H^2O$: H^2O 0/0, 5,62.

Dosage Pt. — Subst. dess., $0^{gr},318$; Pt, $0^{gr},103$; Pt 0/0, 32,39. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,Cl^4Pt$: Pt 0/0, 32,28.

Le sel de platine cristallise donc avec deux molécules d'eau.

CHLOAURATE. $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^3Au,3H^2O$. — La solution concentrée de chlorhydrate est additionnée de chlorure d'or, le précipité formé est essoré, lavé et recristallisé dans l'eau; il se décompose vers 210°.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, $0^{gr},450$. Perte à 100°, $0^{gr},025$; H^2O 0/0, 5,55. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^3Au,3H^2O$: H^2O 0/0, 5,80.

Dosage Au. — Subst. dess., $0^{gr},200$; Au $0^{gr},089$; Au 0/0, 44,50. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^3Au$: Au 0/0, 45,10.

Le sel d'or cristallise donc avec trois molécules d'eau.

SEL DE MERCURE. $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^2Hg$. — On l'obtient par action d'une solution de chlorure mercurique sur une solution de chlorhydrate de la base; le précipité blanc est essoré et lavé à l'eau.

Dosage Hg. — Subst., $0^{gr},210$; SHg, $0^{gr},120$; Hg 0/0, 49,04. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^2Hg$: Hg 0/0, 49,44.

Quelques sels de la bis-tétraméthylène-pipérazine F. 105-106° ont été préparés et les analyses effectuées.

Chlorhydrate. $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,6H^2O$. — La base en solution dans l'alcool absolu est traitée par l'alcool saturé de gaz chlorhydrique sec; le sel précipité est essoré, lavé à l'alcool pour éliminer l'acide libre, et mis à recristalliser dans l'eau. Il se sépare de petits cristaux prismatiques incolores, se décomposant par chauffage vers 200°.

Dosage H^2O — Subst. dess. à l'air, $0^{gr},320$. Perte à 100°, $0^{gr},093$; H^2O 0/0, 29,06. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,6H^2O$: H^2O 0/0, 28,80.

Dosage ClH (Vohlard). — Subst. dess., $0^{gr},108$; $NO^3Ag\ n/10$ combiné, $8^{cm^3},1$; ClH 0/0, 27,37. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH$: ClH 0/0, 27,33.

Le dichlorhydrate cristallise donc avec six molécules d'eau.

Tartrate $C^{12}H^{22}N^2,C^4O^6H^6,4H^2O$. — On l'obtient par mélange des deux solutions alcooliques de la base et d'acide tartrique en proportions équimoléculaires, le sel précipite et après lavage on le fait recristalliser dans l'eau; il est formé de cristaux quadratiques peu solubles dans l'eau.

Il ne nous a pas été possible, comme précédemment de rechercher si le dédoublement de ce sel racémique pouvait se faire car nous ne disposions pas assez de produit, mais nous pensons y revenir un jour.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, $0^{gr},190$. Perte à 100°, $0^{gr},032$; H 0/0, 16,84. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,C^4O^6H^6,4H^2O$: H 0/0, 17,30.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst. dess. $0^{gr},141$; HONa n/10, $8^{cm^3},1$. — Trouvé : N 0/0, 8,3. — Calculé pour : $C^{12}H^{22}N^2,C^4O^6H^6$: N 0/0 8,14.

Le tartrate cristallise avec quatre molécules d'eau.

Camphosulfonate. — Ce sel n'a pu être préparé à l'état pur, car la solution aqueuse abandonnée à cristallisation brunit fortement et les cristaux assez solubles dans l'eau sont toujours colorés.

Enfin, nous avons déterminé, la solubilité dans l'eau de l'urate de la bis-tétraméthylène-pipérazine F. 105-106°. La pipérazine et l'acide urique ont été mis en suspension et agités dans l'eau à 15°; après un contact de plusieurs heures, 30 g. de filtrat sont évaporés et laissent un résidu sec de $0^{gr},525$: une partie d'urate se dissout donc dans 57 p. 1 d'eau à 15°. A 35°, la solubilité est d'une partie pour 31 p. d'eau. La solubilité de l'urate de cette pipérazine est donc légèrement inférieure à celle de l'urate de pipérazine ordinaire.

§ IV. — Bis-tétraméthylène-pipérazine-γ F. 62-63°.

Cette base est formée de prismes incolores, solubles dans la plupart des solvants usuels, très peu solubles dans l'eau se carbonatant faiblement et possédant un goût franchement amer.

Détermination de l'alcalinité. — Comme ses deux isomères ce

corps est bibasique à l'hélianthine et le dosage alcalimétrique est effectué en présence de cet indicateur.

Subst., 0gr,100; SO^4H^2 $n/10$, 10cm³,4. — Trouvé : 0gr,101.

Les analyses ont donné les résultats qui suivent :

Dosage N. — Subst, 0gr,120; N, 15cm³,5 à 18° sous 758 mm. — Trouvé : N 0/0, 14.75. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2$. N 0/0, 14.44.

Dosage C-H. — Subst., 0gr,130; CO^2, 0gr,355; H^2O, 0gr,135. — Trouvé : C 0/0, 74,38; H 0/0, 11,53. — Calculé $C^{12}H^{22}N^2$: C 0/0, 74,21 ; H0/0, 11,34.

L'ensemble de ces résultats indiquent que la base F. 62-63° est bien un stéréoisomère des deux autres bases analysées et que sa formule correspond à une bis-tétraméthylène-pipérazine.

Dérivé dinitrosé. $C^{12}H^{22}N^2,2NO$. — On l'obtient par action du nitrite de sodium sur une solution faiblement chlorhydrique de la base, le précipité est ensuite recristallisé dans l'alcool absolu dans lequel il est facilement soluble, des prismes quadratiques jaunes se séparent (F. 107°); les analyses ont été indiquées précédemment.

Picrate $C^{12}H^{22}N^2,C^6H^2(NO^2)^3OH$. — Il est obtenu en mélangeant les solutions alcooliques d'acide picrique et de la base; par recristallisation dans l'alcool, le picrate apparaît sous forme de fines aiguilles se décomposant vers 230°.

Dosage N. — Subst., 0gr,163; N, 23cm³,6 sous 753mm,5. — Trouvé : N 0/0, 16,64. — Calculé pour : $C^{12}H^{22}N^2,C^6H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 16,54.

Le produit analysé est donc un monopicrate.

Dithiocarbamate. — En faisant agir le sulfure de carbone sur une solution alcoolique de bis-tétraméthylène-pipérazine F. 62-63°, on obtient par agitation un précipité blanc qui est essoré et lavé à l'alcool.

Dosage N. — Subst., 0gr,154; N. 11cm³,1 à 18° sous 760 mm. — Trouvé : N 0/0, 8,32. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2CS^2$: N 0/0, 8,9.

L'analyse montre donc que l'on a un dithiocarbamate.

Or, dans les mêmes circonstances, les deux autres stéréoisomères α et β (F. 132-133°, F. 105-108°) ne nous ont pas fourni un tel dérivé; ce fait semble indiquer que les atomes d'hydrogène des deux fonctions aminées possèdent une mobilité plus ou moins variable suivant l'orientation dans l'espace des substitutions dans le noyau pipérazinique; peut-être pourrait-on invoquer une sorte d'empêchement stérique qui gênerait l'accès des molécules sulfocarboniques vers les hydrogènes des NH pour les deux isomères α et β; ce n'est d'ailleurs qu'une simple hypothèse que nous émettons ici.

Chloroplatinate $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,Cl^4Pt,3H^2O$. — Le précipité obtenu dans l'action du chlorure de platine sur une solution très concentrée de chlorhydrate de la base en milieu alcool absolu, est recristallisé dans l'eau; il se présente sous la forme d'aiguilles jaunes se décomposant vers 260°.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, 0gr,550. Perte à 100° 0gr,048; H 0/0,

7,82. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,Cl^4Pt,3H^2O$ H^2O : H^2O, 0/0, 7,80.

Dosage Pt. — Subst. dess., 0gr,500; Pt 0gr,162; Pt, 0/0, 32,40. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,Cl^4Pt$: Pt 0/0, 32,28.

Le chloroplatinate cristallise donc avec trois molécules d'eau.

Chloaurate $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^3Au$. — Ce sel s'obtient comme le chloroplatinate; il cristallise sans eau et se décompose vers 200°.

Dosage Au. — Subst., 0gr,150; Au, 0gr,067; Au 0/0, 44,66. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^3Au$: Au 0/0, 45,10.

Sel de mercure $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^2Hg$. — Il est obtenu par action d'une solution de chlorure mercurique sur une solution neutre de chlorhydrate de la base.

Dosage Hg. — Subst., 0gr,259; SHg, 0gr,150; Hg 0/0, 49,80. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,2Cl^2Hg$: Hg 0/0, 49,44.

Chlorhydrate $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,6H^2O$. — Ce sel est obtenu en traitant une solution alcoolique de la base par l'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique gazeux; le précipité est essoré, lavé à l'alcool et mis à recristalliser dans l'eau; le chlorhydrate apparaît sous la forme de petites plaques brillantes, très solubles dans l'eau, se décomposant par chauffage vers 240°.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, 0gr,250. Perte à 100°, 0gr,072; H^2O 0/0, 28,80 — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,2ClH,6H^2O$: HO 0/0, 28,80.

Dosage ClH (Vohlard). — Subst. dess., 0gr,178; $NO^3Ag\, n/10$ combiné, 13cm³,2; ClH 0/0, 27,07. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2$, 2ClH; ClH 0/0, 27,33.

Le chlorhydrate cristallise donc avec six molécules d'eau.

Tartrate $C^{12}H^{22}N^2,C^4O^6H^6,4H^2O$. — On l'obtient par mélange de quantités équimoléculaires de base et d'acide tartrique en solution dans l'alcool absolu; le précipité est recristallisé dans l'eau : des prismes transparents peu solubles dans l'eau se déposent.

Dosage H^2O. — Subst. dess. à l'air, 0gr,240. Perte à 100°, 0gr,041; H^2O 0/0, 17,08. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,C^4O^6H^6,4H^2O$: H^2O 0/0, 17,30.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst. dess. 0gr,199; HONa $n/10$, 11cm³,4. — Trouvé : N 0/0, 8,04. — Calculé pour $C^{12}H^{22}N^2,C^4O^6H^6$: N 0/0, 8,14.

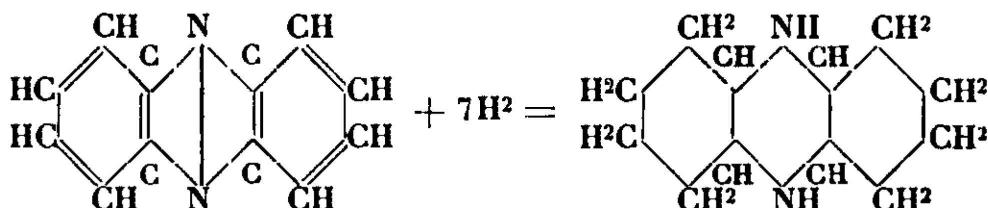
Le tartrate cristallise avec quatre molécules d'eau.

Nous avons déterminé ensuite la solubilité de l'urate de cette pipérazine, en mettamt en contact un certain temps la base, l'acide urique en excès et l'eau; 30 g. de filtrat sont évaporés et laissent un résidu qui, desséché, pèse 0gr,820, correspondant à la solubilité d'une partie d'urate dans 36,5 parties d'eau à 15°. A 35° la solubilité est d'une partie pour 21 parties d'eau. Cette bis-méthylène-pipérazine-γ est un meilleur dissolvant de l'acide urique que les isomères α et β; il est même à ce point de vue, supérieur à l'hydrate de pipérazine, une partie d'urate de pipérazine se dissolvant dans 47 parties d'eau à 15°.

§. V. — CONFIRMATION DES FORMULES DE CONSTITUTION ADOPTÉES.

Nous avons désiré confirmer la formule de constitution des bis-tétraméthylène-pipérazines ; trois types de réactions peuvent être envisagés (11).

I. *Hydrogénation de la phénazine* F. 170-171° (12) en vue d'obtenir la bis-tétraméthylène-pipérazine.



II. *Déshydrogénation de la bis-méthylène-pipérazine* (12), en vue d'obtenir la phénazine.

III. *Essais de synthèse de la bis-tétraméthylène-pipérazine.*

I. Hydrogénation de la phénazine.

I. En faisant agir le sodium sur une solution de phénazine dans l'alcool absolu à froid, aucune fixation d'hydrogène n'a pu être réalisée.

II. Le sodium en milieu alcool amylique bouillant n'a pu fournir le dérivé hydrogéné de la phénazine, le noyau benzénique résistant le plus souvent à ce mode d'hydrogénation par le sodium.

III. La phénazine dissoute dans l'acide acétique a été soumise à l'action de l'hydrogène en présence de 2 grammes de platine catalytique préparé selon les indications de Voohres et Adams ; dans ces conditions en revivifiant deux fois le catalyseur, 1 gramme de phénazine a fixé en deux heures 1,900 d'hydrogène, soit la quantité théorique. L'acide acétique en excès est éliminé dans le vide ; le résidu de la distillation, neutralisé est traité par le nitrite de sodium en milieu faiblement chlorhydrique ; on obtient ainsi un précipité jaune qui, après essorage et lavage à l'eau a été dissous dans l'alcool absolu. Après recristallisation on recueille des cristaux octaédriques à peine colorés en jaune, F. 182°, dont on a effectué l'analyse ;

Dosage N. — Subst., 0gr,143 ; N, 28 cm³ à 20° sous 762 mm. — Trouvé : N 0/0, 23,37. — Calculé pour $C^{12}H^{20}N^{4}O^{2}$: N 0/0, 22,22.

Or, nous avons déjà indiqué que l'hydrogénation de la bis-tétra-méthylène-pyrazine en présence de platine catalytique, a fourni par

(11) Voir M. GODCHOT et M. MOUSSERON, *Bull. Soc. chim.* 1931 (4), t. 49, p. 130.

(12) Ce produit a été livré par la Maison SCHUCHARDT.

cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu deux dérivés dinitrosés (F. 182°, F. 107°) correspondant à deux bis-tétraméthylène-pipérazines stéréoisomères (F. 105°, F. 63°) cette dernière étant toujours en faible proportion. Cependant par fractionnement de la cristallisation en milieu alcoolique du dérivé dinitrosé F. 182° provenant de l'hydrogénation de la phénazine, nous n'avons pu déceler le dérivé dinitrosé F. 107°, la quantité de phénazine dont nous disposions étant sans doute trop faible.

L'hydrogénation en présence de platine catalytique de la phénazine $C^{12}H^{8}N^{2}$ et de la bis-tétraméthylène-pyrazine $C^{12}H^{16}N^{2}$ conduit donc à la même base, une des trois bis-tétraméthylène-pipérazines $C^{12}H^{22}N^{2}$ (F. 105°), dérivé dinitrosé (F. 182°).

II. Déshydrogénation de la bis-tétraméthylène pipérazine-α F. 133°.

Cet essai n'a été réalisé que sur ce seul isomère, les autres étant obtenus en trop petite quantité. La poudre de zinc, mélange intime de zinc métallique très divisé et d'oxyde de zinc, possède un pouvoir déshydrogénant marqué vis-à-vis de la pipérazine, celle-ci fournissant la pyrazine.

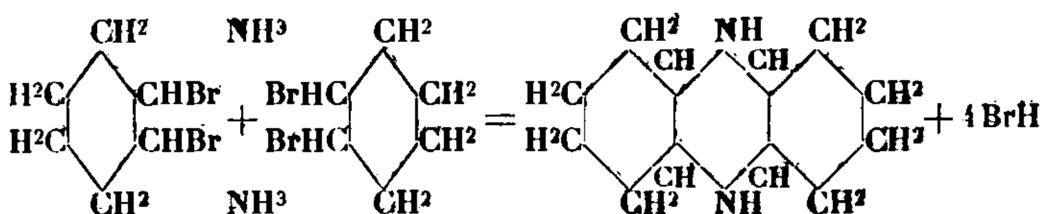
Un mélange de poudre de zinc et de bis-tétraméthylène-pipérazine est chauffé vers 350° dans un tube de 1 mètre de long; il se sublime peu à peu une substance brune qui, après plusieurs recristallisations dans l'alcool se présente comme étant identique à la phénazine elle-même, elle a le même point de fusion et le mélange avec phénazine est également fusible à 170°.

Il est donc prouvé d'une part, que les bis-tétraméthylène-pipérazines (F. 132° et F. 106°) dérivent bien du noyau phénazinique comme nous l'avions indiqué. Le seul doute qui pourrait subsister serait relatif à la constitution de la base (F. 62°) qui n'a pu être reproduite par hydrogénation de la phénazine en présence de platine, mais son mode d'obtention, son analyse, ses propriétés, nous autorisent cependant à lui attribuer la formule indiquée.

III. Autres essais de synthèse de la bis-tétraméthylène-pipérazine.

Nous avons fait quelques tentatives, sans succès du reste, en vue d'obtenir une bis-tétraméthylène-pipérazine par voie synthétique, en partant du noyau cyclohexanique.

I. Le bibromure de cyclohexyle (Eb_{12} : 110-112°) en solution alcoolique froide a été soumis à un courant de gaz ammoniac, et la liqueur abandonnée plusieurs mois, afin d'essayer d'obtenir la réaction de condensation suivante :

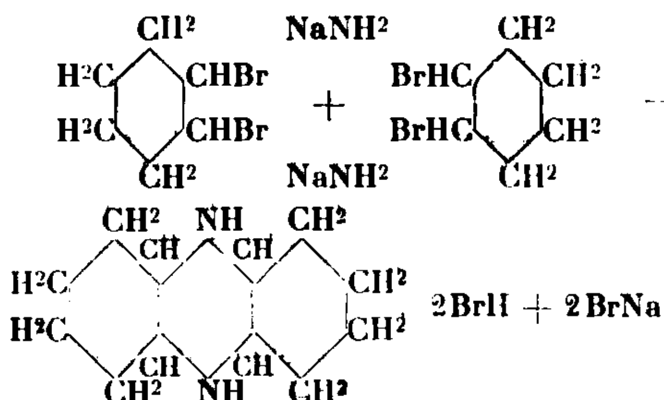


La liqueur rendue faiblement chlorhydrique est extraite à l'éther pour éliminer le bibromure n'ayant pas réagi; après alcalinisation et extraction à l'éther, le solvant est distillé sans abandonner de résidu : aucun dérivé pipérazinique ne s'est donc formé.

La même réaction a été reproduite par chauffage pendant vingt heures en tube scellé à 120°: les résultats ont été identiques; notons en outre qu'il y a eu formation d'une faible quantité de bromure d'ammonium provenant de la décomposition partielle du bibromure de cyclohexyle et production de cyclohexadiène.

La réaction a été semblable avec le bibromure de cyclopentyle (Eb_{18} : 77-78°) décrit par Melser (13) et étudié par Godchot et Taboury (14); la bis-triméthylène-pyrazine n'a donc pu être préparée par cette voie.

II. Nous avons tenté l'action de l'amidure de sodium sur le bibromure de cyclohexyle en vue de réaliser la réaction suivante :



On fait réagir goutte à goutte le bibromure de cyclohexyle sur l'amidure de sodium en présence d'éther anhydre; aucune réaction violente ne se produit même durant les deux heures de chauffage qui suivent, l'éther est filtré, le résidu est repris par l'alcool aqueux et la solution rendue acide par l'acide chlorhydrique est lavée à l'éther; après alcalinisation et extraction à l'éther, la distillation de ce dernier ne fournit aucun résidu.

La condensation ne s'est donc pas produite; il en est de même en milieu toluénique à l'ébullition, mais une petite quantité de bromure de sodium prend naissance par arrachement d'acide bromhydrique dans le noyau aromatique.

Nous n'avons donc pu réaliser de synthèse directe de bis-tétraméthylène-pipérazines; seule jusqu'ici l'hydrogénation de l'octohydrophénazine nous a permis de les atteindre.

(Faculté des Sciences de Montpellier.

(13) *D. ch. G.*, t. 32, p. 2049.
(14) *Bull. Soc. chim.*, 1913 (4), t. 13, p. 536.

N° 37. — Action de l'agitation et des ondes ultra-sonores sur la vitesse de floculation des colloïdes instables; par MM. Augustin BOUTARIC et Jean BOUCHARD.

(23.11.1931.)

Lorsqu'on agite, au moyen d'une baguette, une solution colloïdale additionnée d'une quantité suffisante d'électrolyte pouvant produire la floculation, on active ainsi l'évolution de la solution colloïdale qui conduit à cette floculation.

Lorsqu'on fait agir sur le même mélange des ondes ultra-sonores, celles-ci ne produisent une accélération de la floculation que lorsqu'elles ne donnent pas lieu à un système d'ondes stationnaires régulier et qu'elles forment, au contraire, un régime troublé.

Lorsque les ondes ultra-sonores donnent au sein du liquide un régime d'ondes stationnaires, on ne constate plus d'accélération dans la floculation.

I. *Méthode d'étude de la floculation.*

Lorsqu'on provoque la floculation d'une solution colloïdale par addition d'une quantité convenable d'un électrolyte, la solution colloïdale devient le siège d'une évolution qui se traduit d'abord par un grossissement des particules, puis par leur sédimentation.

On peut suivre aisément la marche de cette évolution par des mesures optiques, notamment par la mesure du coefficient d'absorption lumineuse de la solution dans une région déterminée du spectre. Il est commode d'employer à cet effet un photomètre muni d'un écran coloré, ou mieux un spectrophotomètre, par exemple celui de Féry.

Sur l'un des faisceaux du spectrophotomètre on dispose une cuve à faces parallèles contenant la solution colloïdale à étudier, diluée d'un égal volume d'eau et l'on note la position X_0 du prisme absorbant qui réalise l'identité des plages produites par les deux faisceaux dans la région spectrale choisie. Puis, on remplace dans la cuve le mélange précédent par le mélange de la solution colloïdale primitive avec un égal volume d'une solution électrolytique de concentration convenable. L'absorption produite, d'abord égale à celle qu'exerçait la solution colloïdale additionnée de son volume d'eau, va en augmentant progressivement. On peut en suivre les variations en rétablissant, à intervalles de temps réguliers, l'identité des plages du spectrophotomètre par un déplacement convenable du prisme absorbant.

Si x désigne la position du prisme à un instant quelconque t, la différence x-x_0 donne la variation du coefficient d'absorption produite dans la solution à l'instant t par l'évolution dont elle a été le siège.

Dans le cas de colloïdes hydrophobes, les courbes représentant la variation du coefficient d'absorption en fonction du temps ont toutes la même forme générale : le coefficient d'absorption croît d'abord très vite, puis de plus en plus lentement et tend vers une limite (1).

(1) Voir notamment : A. BOUTARIC et M. VILLAUME, *C. R.*, 1921, t. 172 p. 1293.

Ainsi l'évolution qui se produit dans la solution par suite du grossissement des granules aboutit à un état caractérisé par une opacité limite, indice d'un grossissement maximum. Le temps mis par l'opacité à atteindre sa valeur limite constitue une mesure très précise de la durée de floculation.

II. *Influence de l'agitation.*

Une agitation continue après que l'électrolyte a été introduit dans le sol se traduit par une modification souvent très appréciable de la courbe représentant la variation du coefficient d'absorption lumineuse en fonction du temps. En général, la courbe d'opacité en fonction du temps relative au mélange agité régulièrement et énergiquement au moyen d'une baguette se place nettement au-dessus de celle relative au mélange non agité. En outre, dans tous les cas, on constate que la sédimentation se produit beaucoup plus tôt dans le mélange agité.

TABLEAU I.

Suspension de résine mastic (0g,45 par litre).

Floculation par SO^4H^2 4,8 n/1000.

Temps	$x - x_0$	
	Sol. non agitée	Sol. agitée
1 min.	8	8
2 —	11	12
3 —	13	16
4 —	15	18
5 —	17	Sédimentation
6 —	18	
7 —	18,5	
8 —	19	
9 —	19	

TABLEAU II.

Suspension de gomme gutte (0g,87 par litre).

Floculation par SO^4H^2 1,3 n/1000.

Temps	$x - x_0$	
	Sol. non agitée	Sol. agitée
1 min.	16	16
2 —	18	19
3 —	20	21
4 —	21	24
5 —	23	25
6 —	24	Sédimentation
7 — ...	25	
8 —	26	
9 —	26,5	
10 — ...	26,5	

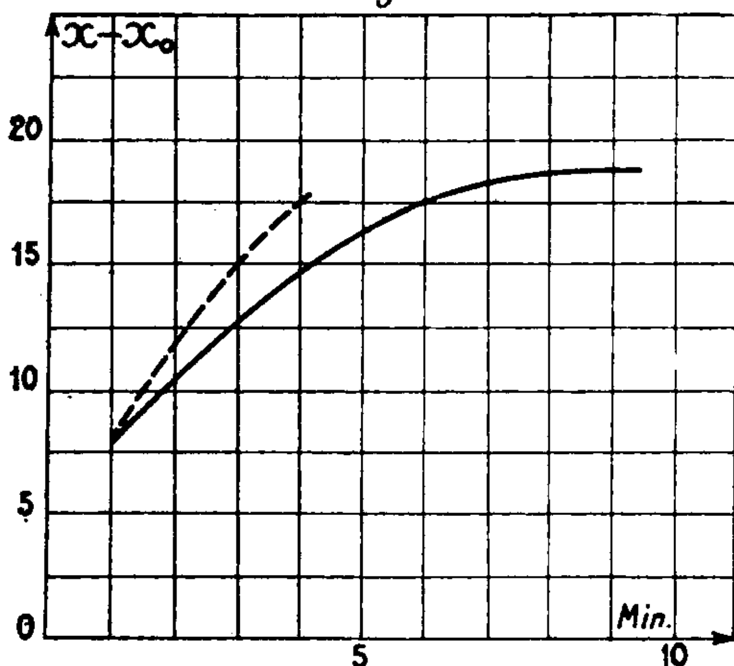
TABLEAU III.

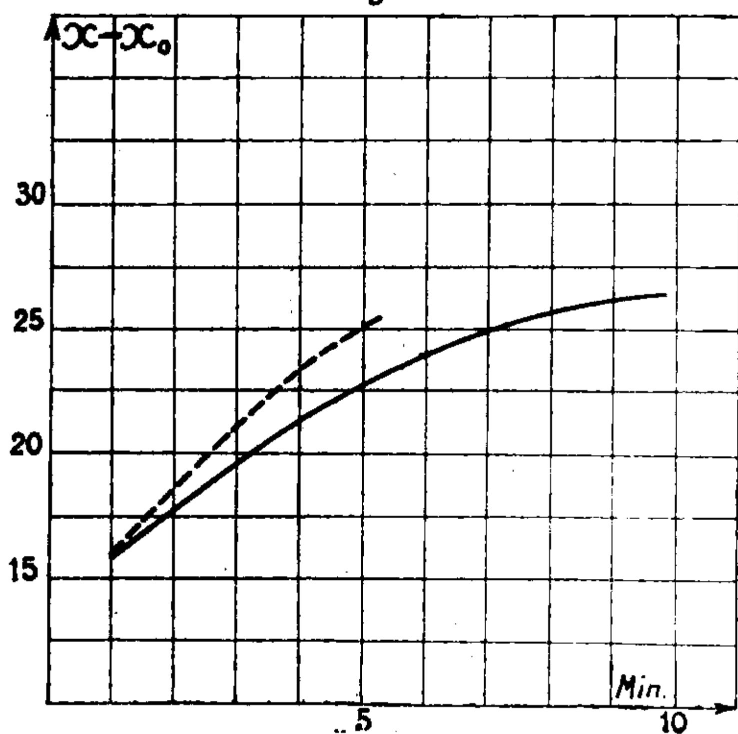
Hydrosol de trisulfure d'arsenic (3g,1 par litre).

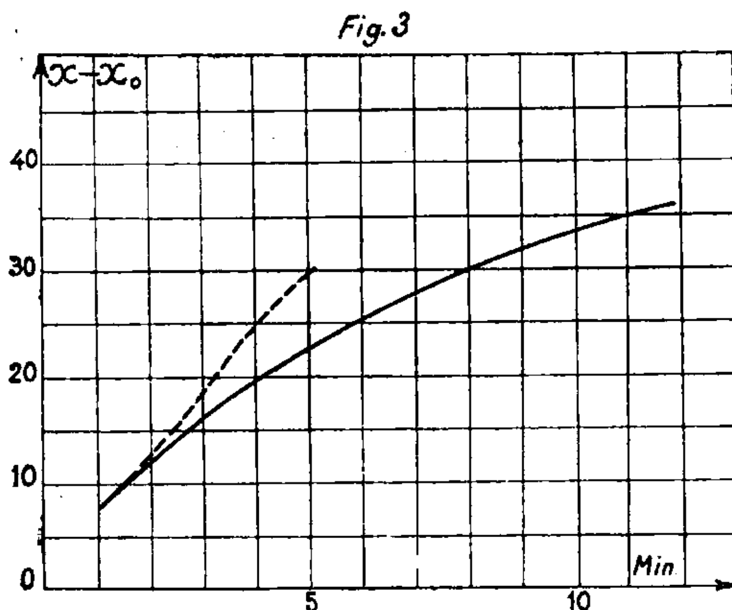
Floculation par Cl^6Al^2 15 n/200.000.

Temps	$x - x_0$		Temps	$x - x_0$	
	Sol. non agitée	Sol. agitée		Sol. non agitée	Sol. agitée
1 min.	8	8	7 min.	28	
2 —	12	12	8 —	30	
3 —	17	20	9 —	32	
4 — ...	20	26	10 —	34	
5 —	23	30	11 —	36	
6 —	26	Sédimentation	12 — ..	36	

C'est ce que montrent les résultats rapportés dans les tableaux ci-dessus et représentés sur les courbes (*fig.* 1, 2, 3). On a indiqué dans chaque cas la concentration que possède l'électrolyte floculant dans le mélange de la solution colloïdale et de la solution électrolytique.





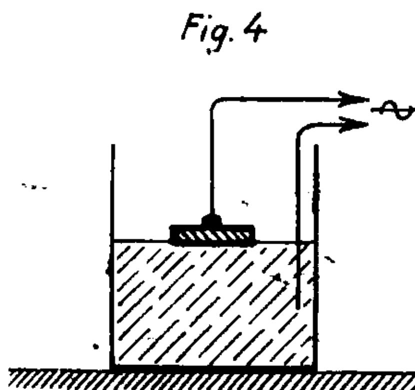


Influence des ultra-sons.

Après avoir constaté l'influence très apparente exercée par le brassage en somme peu énergique que permet d'obtenir la simple agitation par une baguette de verre, on pouvait se demander quel serait l'effet sur la floculation de l'agitation des particules produites par l'action d'ondes ultra-sonores dans le mélange de colloïde et d'électrolyte.

Nous avons étudié ce phénomène de deux manières différentes :

a) Dans une cuve à section carrée contenant la solution colloïdale additionnée d'électrolyte, nous disposions, en contact avec la surface libre du liquide (*fig.* 4), une lame de quartz piézoélectrique de 4mm,6 d'épaisseur platinée sur ses deux faces (2).



Cette lame de quartz était actionnée sous sa fréquence de résonance (621 kilocycles par seconde) ou son deuxième harmonique,

(2) Le platinage réalisé par projection cathodique a été effectué aimablement par M. Andant à qui nous tenons à exprimer nos remerciements.

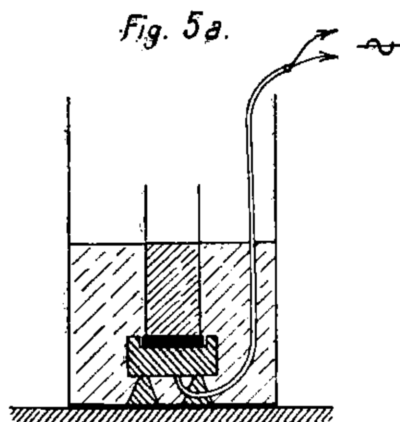
par un oscillateur à haute fréquence comportant deux lampes à trois électrodes du type E4M alimentées sous une tension continue de 1000 volts; l'intensité du courant-plaque était de 55 milliampères. La longueur des ondes ultra-sonores dans l'eau étant très faible (0cm,23 pour la fréquence de résonance fondamentale), un régime d'ondes stationnaires s'établissait toujours dans la cuve.

b) Dans un grand cristallisoir plein d'eau nous immergions un projecteur Langevin-Florisson (type SCAM-S14) de manière que la face d'émission soit tournée vers le haut (*fig.* 5).

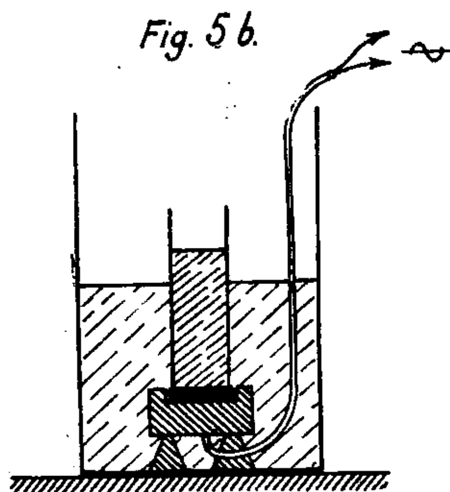
Le projecteur utilisé était caractérisé par une capacité statique (condensateur à diélectrique de quartz) de $\frac{0,185}{1000}$ microfarad. La fréquence de résonance avait pour valeur 81 kilocycles par seconde. Sous cette fréquence la réactance de capacité du projecteur était de 10600 ohms.

Ce projecteur était alimenté par le même oscillateur que précédemment. Le courant continu absorbé par l'oscillateur passait par un maximum (75 milliampères) lorsque l'oscillateur travaillait sur la fréquence de résonance du projecteur, soit 81 kilocycles par seconde, ce qui correspond à une longueur des ondes ultra-sonores de 1cm,8 dans l'eau. Dans ces conditions, l'intensité du courant dans le circuit du projecteur passait par un minimum (120 milliampères).

Par tâtonnements on réglait le niveau de l'eau au-dessus de la face d'émission du projecteur de manière que s'établisse dans l'eau un régime d'ondes stationnaires régulier. Si l'on posait sur la face du projecteur un verre contenant de l'eau ou une solution colloïdale, le régime d'ondes stationnaires se prolongeait à l'intérieur du vase sans aucune perturbation lorsque le niveau du liquide dans le verre était le même que le niveau de l'eau dans le cristallisoir (*fig.* 5*a*). Mais lorsque le niveau du liquide dans le verre n'était



pas le même que dans le cristallisoir (*fig.* 5 *b*) on pouvait observer, à l'intérieur du liquide contenu dans le verre, l'apparition d'un régime troublé entraînant la production de courants de convection



Les résultats observés en faisant agir par l'un des deux modes précédents les ondes ultra-sonores sur une solution colloïdale additionnée d'une quantité suffisante d'électrolyte pour en provoquer la floculation en un temps assez long (de l'ordre de 45 min.) peuvent être classés en deux groupes différents :

a) Lorsque le mélange de solution colloïdale et d'électrolyte soumis à l'action des ultra-sons était le siège d'un système d'ondes stationnaires régulier (montages des figures 4 et 5 *a*), nous n'avons constaté aucune action des ondes ultra-sonores sur la floculation.

Pour suivre le phénomène, nous déterminions, à intervalles de temps réguliers, l'opacité du mélange de colloïde et d'électrolyte soumis à l'action des ondes ultra-sonores et celle d'un mélange témoin non soumis à cette action. En aucun cas nous n'avons constaté de différence entre la courbe des opacités du mélange soumis à l'action des ondes ultra-sonores et celle du mélange témoin (3).

Dans le cas d'un sol de trisulfure d'arsenic floculant sous l'action de ClK de manière que le temps nécessaire à l'établissement de l'opacité limite fût de 30 minutes, nous n'avons constaté, en faisant agir les ondes ultra-sonores, aucune trace de flocons 45 minutes après le mélange, alors que 30 minutes après ce mélange une faible agitation avec une baguette de verre avait amené la sédimentation du mélange témoin et que la même agitation provoquait la sédimentation dans le mélange en expérience aussitôt après que l'action des ondes ultra-sonores avait été interrompue.

b) Lorsque les ultra-sons agissant sur le mélange de solution colloïdale et d'électrolyte ne donnaient pas lieu à un système d'ondes stationnaires régulier et formaient au contraire un régime troublé, les courants de convection dont le liquide était le siège

(3) L'action des ondes ultra-sonores entraîne une élévation de température du mélange, susceptible de modifier grandement les conditions de la floculation. Nous nous sommes constamment arrangés dans nos expériences pour que cette élévation de température soit très faible et ne puisse intervenir dans le phénomène.

produisaient une sorte de brassage qui se traduisait par une accélération de la floculation tout à fait analogue à celle provoquée par l'agitation au moyen d'une baguette de verre.

IV. *Conclusions.*

Lorsqu'on étudie dans les conditions ordinaires la floculation d'un colloïde hydrophobe par un électrolyte, on constate, dans beaucoup de cas, que l'opacité limite une fois atteinte, le mélange peut subsister un temps très long sans que survienne la sédimentation. Sous cet état la suspension est assez comparable à une gelée instable. On peut la conserver en évitant toute secousse, mais elle se brise généralement sous des influences légères (agitation, fumée, étincelle électrique) en donnant naissance à des flocons qui se déposent.

Il est curieux que les ultra-sons ne parviennent à produire cette rupture que lorsque les ondes qu'ils déterminent dans le mélange y constituent un régime troublé et, dans ce cas, l'action observée semble tenir aux courants de convection dont la masse est le siège. Lorsque les ultra-sous forment dans le liquide un système d'ondes stationnaires régulier nous n'avons constaté dans la limite des puissances que nous pouvions mettre en jeu, aucune influence sur la floculation, comme si l'agitation imprimée aux molécules par les ondes ultra-sonores était impuissante à briser la rigidité de la masse formée.

Effectivement, en soumettant à l'action des ondes ultra-sonores une gelée très étendue d'agar-agar, nous avons constaté que l'action d'un régime régulier d'ondes stationnaires ne produisait dans la masse que des fissures correspondant aux plans ventraux alors que l'action d'un régime troublé entraînait la dislocation complète de la gelée.

Les faits que nous avons constatés nous paraissent confirmer une conception ancienne de Spring (4) qui, au cours de ses belles recherches sur les colloïdes, avait été amené à penser que toute floculation doit commencer par entraîner une prise en masse de la solution colloïdale; mais, tandis que pour les colloides hydrophiles la gelée produite est très stable, cette gelée, dans le cas des colloïdes hydrophobes, est généralement de grande instabilité et se disloque.

(Laboratoire de Chimie Physique. Université de Dijon.

(4) SPRING. *Bulletin de l'Acad. Roy. Belg.* 1900, n° 7, p. 483.

N° 38. — Recherches sur l'addition « anormale » des amines aux cétones α.β-éthyléniques-α-halogénées : Influence d'une β-substitution alcooxylée ou halogénée ; par Charles DUFRAISSE et Roger NETTER.

(22.1.1932.)

Eu vue d'apporter de nouveaux éléments d'information concernant le phénomène d'addition anormale des amines, signalé par Ch. Dufraisse et H. Moureu chez les cétones α.β-éthyléniques-α-bromées, on a étudié l'influence d'une β-substitution alcoxylée ou halogénée.

1° Une part de la réaction d'addition semble être revenue à la normale : les β-substitutions alcoxylées ou halogénées, auraient ainsi une influence régulatrice.

2° Toutefois, il semble se produire aussi, accessoirement, une addition anormale, comme avec les cétones simplement bromées.

3° Les corps isolés dans ces réactions sont décrits et leur constitution est établie : ce sont des cétones α.β-éthyléniques-α-bromées-β-aminées, à l'exception du corps benzylaminé, lequel pourrait avoir une formule cétiminée.

4° La constitution antérieurement proposée pour les corps dérivant de l'addition anormale est remise en discussion.

5° On décrit une action oxydante due à l'atome d'halogène des cétones bromo-aminées éthyléniques ci-dessus.

Partie théorique.

Dans une série de travaux ayant abouti, entre autres résultats, à une étbode très générale de préparation des α-dicétones de la forme $R_1.CO.CO.CH^2.R_2$ (1), Ch. Dufraisse et H. Moureu avaient fait connaître un phénomène d'addition « anormale » des amines aux cétones.

On sait, en effet, que, quand une cétone α.β-éthylénique fixe par addition un réactif de la forme H-Z, où Z est un reste monovalent quelconque, l'hydrogène H se porte en α par rapport au carbonyle, de sorte que c'est en β que vient se placer l'élément caractéristique du réactif, c'est-à-dire un halogène pour les hydracides, l'oxygène pour les alcools ou les phénols, l'azote pour les amines et corps azotés, etc. : $-CO-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \xrightarrow{+HZ} -CO-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}Z-$.

Or, il fut alors démontré (2) que ce schéma n'était pas applicable aux cétones éthyléniques α-bromées, tout au moins quand le réactif était une amine, car, fait curieux, les alcools réagissent normalement (3). Ainsi la pipéridine, $H.NC^5H^{10}$, réagissant sur la bromobenzalacétophénone, $C^6H^5.CO.CBr=CH.C^6H^5$, fournit un composé

(1) Ch. Dufraisse et H. Moureu, *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 99; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 1370.

(2) Ch. Dufraisse et H. Moureu, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1927, t. **41**, p. 457 et 850.

(3) Ch. Dufraisse et P. Gérald, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1285.

d'addition auquel ii a été impossible d'attribuer la formule $C^6H^5.CO.CHBr.CH(NC^5H^{10}).C^6H^5$, qui serait celle du produit résultant d'une addition normale : le corps qui se forme perd, en effet, de l'acide bromhydrique en donnant un dérivé éthyiénique, de couleur ronge rubis, auquel sa transformation par hydrolyse en une dicétone α, $C^6H^5CO.CO.CH^2.C^6H^5$, a imposé la formule $C^6H^5.CO.C(NC^5H^{10})=CH.C^6H^5$. En conséquence, le composé d'addition doit répondre à la formule $C^6H^5.CO.CBr(NC^5H^{10}).CH^2.C^6H^5$, qui implique, pour l'amine, une addition *inverse*.

Ce phénomène d'addition anormale est d'autant plus singulier que le schéma d'additions normales rappelé ci-dessus, présente un caractère de grande généralité : il régit non seulement les cétones α.β-éthyléniques en général, mais également les cétones α.β-acétyléniques et enfin diverses fonctions autres que les cétones, quand elles possèdent une liaison éthyléniqne ou acétylénique en α.β.

A. — En vue d'acquérir de nouveaux éléments d'information sur cette propriété exceptionnelle des cétones α-bromées, nous avons étudié l'influence de certains groupements situés au voisinage du brome sur la double liaison.

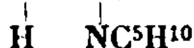
Nous nous sommes adressés tout d'abord aux cétones qu'ont décrites Ch. Dufraisse et A. Gillet (4) et qui portent, en plus de la substitution α-bromée, un groupement alcoxylé situé en β, $C^6H^5.CO.CBr=C(OR).C^6H^5$.

Par analogie avec nos observations antérieures, nous pensions aboutir aux α-dicétones alcoxylées, de formule $C^6H^5.CO.CO.CH(OR).C^6H^5$, après une série de transformations parallèles à celles qui avaient été obtenues à partir des cétones-α-bromées simples, c'est-à-dire, production du composé d'addition, $-CO.CBr(NR^2).CH(OR)-$, puis du corps éthylénique, $-CO.C(NR^2_1)=C(OR)-$, amino-alcoxylé, exempt de brome.

Mais ici les réactions ont pris un autre tour : elles semblent être revenues à la normale. Ainsi, en faisant agir la pipéridine sur l'α-bromo-β-éthoxybenzalacétophénone $C^6H^5.CO.CBr=C(OC^2H^5).C^6H^5$, on a obtenu d'emblée, sans corps intermédiaire saturé, un composé pipéridiné éthylénique, très différent de celui qui était attendu, car il était jaune au lieu d'être rouge et surtout il contenait du brome alors que la formule du composé attendu n'en comportait pas; enfin, par hydrolyse, au lieu de l'α-dicétone-β-éthoxylée, $C^6H^5.CO.CO.CH(OC^2H^5).C^6H^5$, à laquelle on pensait aboutir, c'est une β-dicétone bromée, le bromodibenzoylméthane, $C^6H^5.CO.CHBr.CO.C^6H^5$, qui s'est formée.

La présence d'un alcoxy en β a donc modifié le mode de pénétration de l'amine dans la molécule céto-éthylénique-α-bromée.

La nouvelle réaction paraît se produire d'après le mécanisme suivant : addition normale de l'amine à la double liaison, $C^6H^5.CO.CBr.C(OC^2H^5).C^6H^5$, puis élimination d'alcool avec régé-



nération de la double liaison $C^6H^5.CO.CBr=C(NC^5H^{10}).C^6H^5$.

(4) Ch. Dufraisse et A. Gillet, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 948; *Ann. de Chim.* (10), 1929, t. 11, p. 5.

Ce retour à la règle générale n'est pas toutefois de nature à apporter par lui seul d'éclaircissement sur l'addition anormale : il faudrait savoir tout d'abord pourquoi le reste alcoxylé en β exerce ainsi une influence régulatrice sur l'action des amines.

B. — On pourrait alors songer à une interprétation de l'addition anormale autre que celle de Ch. Dufraisse et H. Moureu. Une tentative de cette sorte a été faite par E. P. Kohler et C. R. Addinall (5) qui proposèrent de nouvelles formules pour le corps saturé intermédiaire et pour le corps éthylénique rouge, formés à partir des cétones éthyléniques, simplement bromées.

Nous nous étions proposé de répondre à ces savants et nous l'avions même annoncé dans une courte note à l'Institut (6), mais cette réponse s'est montrée inutile, puisque dans un mémoire ultérieur E. P. Kohler et W. F. Bruce (7) sont revenus à nos formules primitives et les ont même confirmées par des arguments nouveaux.

Toutefois, bien qu'elles aient reçu un appui aussi autorisé, nos formules ne nous donnent pas entière satisfaction, et le désir qu'a eu Kohler de les retoucher nous paraît entièrement justifié. Déjà précédemment (8), nous avions indiqué une difficulté résultant de l'interprétation de certaines réactions d'hydrolyse. Il faut y ajouter la difficulté d'expliquer la coloration rouge du corps pipéridiné éthylénique, $C^6H^5.CO.C(NC^5H^{10})=CH.C^6H^5$: la longue liste des dérivés substitués de la benzalacétophénone que nous avons préparés permet, en effet, d'affirmer que leur teinte doit être jaune, et non pas rouge. La substitution aminée ne doit pas occasionner d'exception, comme le montre l'exemple de l'isomère en β du corps rouge : la β-pipéridinobenzalacétophénone (9), $C^6H^5.CO.CH=C(NC^5H^{10}).C^6H^5$, n'a qu'une coloration jaune pâle, qui ne la distingue en rien des autres benzalacétophénones substituées sur la liaison éthylénique. Ce ne saurait être non plus la position en α du reste aminé qui expliquerait un changement notable de la coloration, comme nous l'avons constaté pour d'autres substituants, tels les restes alcoxylés et les halogènes, dont le passage de β en α ne modifie sensiblement rien aux teintes : le corps β-pipéridiné étant jaune, son isomère α devrait être jaune lui aussi.

Nous estimons donc que la question de la constitution des corps issus de l'addition anormale des amines reste toujours ouverte, nos formules ne représentant qu'une première approximation.

C. — Pour revenir au cas actuel des benzaiacétophénones bromées et alcoxylées, il ne serait pas impossible que, à côté de la réaction normale décrite ci-dessus, il se produisît simultanément, mais en faibles proportions, la réaction anormale des cétones simplement bromées. On observe, en effet, dans les huiles résiduelles

(5) E. P. Kohler et C. R. Addinall, *Am. chem., Soc.*, 1930, t. **52**, p. 3728.
(6) Ch. Dufraisse et R. Netter, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 960.
(7) E. P. Kohler et W. F. Bruce, *Am. chim. Soc.*, 1931, t. **53**, p. 1994.
(8) Ch. Dufraisse et H. Moureu, *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 853.
(9) E André, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1913, t. **29**, p. 577.

une coloration ronge très analogue à la teinte si caractéristique des solutions du corps pipéridiné anormal ; de plus, comme ce dernier corps, la matière rouge est très sensible à l'hydrolyse par les acides. Il y a donc lieu de soupçonner la formation accessoire du corps que ce travail visait primitivement à obtenir, c'est-à-dire $C^6H^5.CO.C(NC^5H^{10})=C(OC^2H^5).C^6H^5$; malheureusement, les efforts pour l'isoler sont restés vains,

L'action des amines serait beaucoup moins simple que l'on n'aurait pu l'imaginer.

D. — Cette étude a été étendue à deux autres amines, la benzylamine et la diéthylamine : on a obtenu, avec chacune, le dérivé aminé correspondant au dérivé pipéridiné décrit plus haut.

D'autre part, les mêmes réactions ont été effectuées avec les mêmes résultats, en traitant par les amines les corps suivants :

$C^6H^5.CO.CBr=C(OC^2H^5).C^6H^5$ (le second isomère stéréochimique) (10).
$C^6H^5.CO.CBrH.C(OC^2H^5)^2.C^6H^5$ (4)
$C^6H^5.CO.CBrH.CBr(OC^2H^5).C^6H^5$ (4)
$C^6H^5.CO.CBr=C(OCH^3).C^6H^5$ (4)
$C^6H^5.CO.CBr=CBr.C^6H^5$ (les 2 isomères stéréochimiques) (11).

L'influence régulatrice exercée par le groupement éthoxy, $-OC^2H^5$, se retrouve chez l'isomère stéréochimique du composé étudié en premier lieu : elle ne tient donc pas aux situations respectives dans l'espace du brome et de l'alcoxy. Elle s'exerce aussi chez deux corps saturés vis-à-vis de qui les deux précédents sont en relation de filiation.

D'autre part le méthoxy, $-OCH^3$, ou un deuxième atome de brome, quand ils sont situés en β, se comportent comme l'éthoxy.

E. — On a profité de ces modes de formation très variés des cétones δ bromo-aminées, $C^6H^5.CO.CBr=C(NR^2).C^6H^5$, pour rechercher s'il ne se formait pas l'isomère stéréochimique que laisse prévoir théoriquement la double liaison éthylénique : en aucun cas malgré de minutieuses recherches, on n'a réussi à trouver deux isomères.

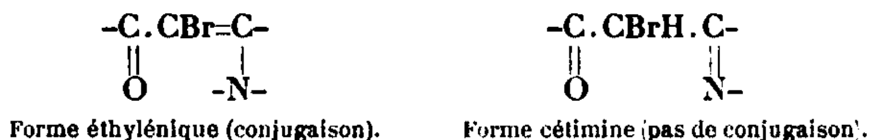
F. — Le dérivé benzylaminé se met à part des autres par une coloration moins profonde. Alors que les dérivés pipéridinés et diéthylaminés présentent une coloration jaune d'or, le dérivé benzylaminé n'est que jaune pâle. Selon toute vraisemblance, le fait est dû à une différence de formules entre les corps : en effet, le composé benzylaminé portant un atome d'hydrogène à l'azote peut correspondre à la formule :

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CO.CHBr.C.C^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N.CH^2.C^6H^5 \end{array}$$

(10) Ch. Dufraisse et R. Netter, *C. R.*, 1929, t. 189, p. 299.
(11) Ch. Dufraisse, *Ann. de Chimie*, 1922, t. 17, p. 141.

qui est celle d'une cétimine, au lieu de la formule éthylénique, $C^6H^5.CO.CBr{=}C(NR^2).C^6H^5$, imposée aux autres qui sont inaptes à prendre la forme cétimine.

Cette dernière doit manifestement être moins colorée que la forme éthylénique, puisque la double liaison du carbonyle n'y est plus en conjugaison avec l'autre double liaison, modification qui atténue, on le sait, le pouvoir chromophorique :



Forme éthylénique (conjugaison). Forme cétimine (pas de conjugaison).

G. — On a constaté chez les corps bromo-aminés éthyléniques une réaction assez inattendue : ils se réduisent en perdant leur brome, avec une telle facilité qu'ils jouissent d'un certain pouvoir oxydant. Le phénomène est particulièrement net avec le corps benzylaminé : $C^6H^5.CO.CBr{=}C(NH.CH^2.C^6H^5).C^6H^5$. Traité par une solution acétique d'iodure de potassium ce corps libère aussitôt et exactement un atome d'iode : c'est un procédé de dosage.

La même réduction est obtenue sous l'influence des alcalis : avec la potasse alcoolique, le brome est éliminé exactement et l'on obtient, comme terme de réduction, la β-benzylaminobenzalacétophénone, $C^6H^5.CO.CH{=}C(NH.CH^2.C^6H^5).C^6H^5$, de tous points identique à celle qu'a préparée E. André (12) par addition de benzylamine au benzoylphénylacétylène.

La réaction de réduction peut être également déterminée par une base organique, la benzylamine entre autres, de telle sorte que quand on prépare la cétone éthylénique benzylaminée et bromée, on court le risque, si l'on n'y prend garde, de ne récolter que le produit secondaire, la cétone dépourvue de brome.

Partie expérimentale.

α-Bromo-β-pipéridinobenzalacétophénone ($C^{20}H^{20}OBrN$), $C^6H^5.CO.CBr{=}C(NC^5H^{10}).C^6H^5$.

Préparation par action de la pipéridine sur l'α-bromo-β-éthoxybenzalacétophénone, $C^6H^5.CO.CBr{=}C(OC^2H^5).C^6H^5$. — On enferme en tube scellé : composé bromoéthoxylé : 7 g., éther : 1 g., pipéridine : 3gr,3. Après 15 jours, on sépare 6gr,5 de cristaux jaunes qu'on lave avec un peu d'éther. On obtient ainsi un produit déjà pur qu'on fait cependant cristalliser dans un mélange d'alcool et de chloroforme (alcool : 90 p., chloroforme : 10 p.).

Rendement : 80 0/0 de la théorie.

Les eaux-mères sont fortement colorées en rouge.

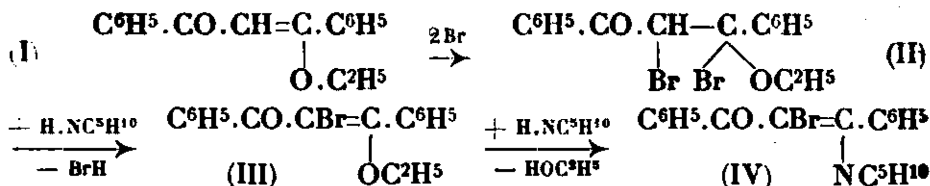
Par des actions plus ménagées de la pipéridine (emploi d'une plus grande quantité de solvant ou d'une quantité de pipéridine

(12) E. André, *Ann. de Chimie*, (2), 1913, p. 576.

sans excès sur la quantité théorique), le composé bromopipéridiné jaune se forme d'une manière exclusive et on peut avoir des rendements voisins des rendements théoriques.

Ce mode de préparation a l'inconvénient d'être très long, car il faut obtenir d'abord la cétone bromoéthoxylée.

Préparation directe à partir de la β-éthoxybenzalacétophénone, $C^6H^5.CO.CH{=}C.(OC^2H^5).C^6H^5$. — On a essayé de réaliser en une seule opération la série des réactions suivantes :



On avait reconnu par des essais préliminaires que le corps bromoéthoxylé (III) se forme effectivement dans l'action de la pipéridine sur le dibromure (II). On a donc cherché, sans l'isoler, à passer tout de suite au corps jaune par l'addition au dibromure d'un excès de pipéridine.

Technique. — 2gr,58 de β-éthoxybenzalacétophénone (1 molécule) sont dissous dans 20 cm³ de chloroforme et additionnés de 1gr,71 de brome (2 atomes) en solution dans 3 cm³ de chloroforme; on refroidit énergiquement et on ajoute en quelques fractions, sans cesser de refroidir et d'agiter 1gr,6 de pipéridine (1 mol. = 0gr,9). La liqueur, concentrée à petit volume, est additionnée de 1 gr. de pipéridine dissous dans 5 cm³ d'éther anhydre. Au bout de deux jours, on décante les cristaux de corps jaune formés, on les lave à l'eau, puis à l'éther et on les fait cristalliser dans le mélange alcool-chloroforme. Rendement : 1gr,8, soit 47 0/0 de la théorie.

Autres modes de formation. — 1° A partir de l'isomère A de l'α-bromo-β-éthoxybenzalacétophénone $C^6H^5.CO.CBr{=}(OC^2H^5).C^6H^5$ (F. = 85°). Ce corps A est l'isomère stéréochimique (10) de l'α-bromo-β-éthoxybenzalacétophénone (isomère (B) utilisée pour la préparation précédente. Une petite quantité de cet isomère (fus. 85°) traité à froid par de la pipéridine en solution éthérée a donné des cristaux de corps jaunes identiques à ceux que donne l'isomère B, ce que l'on a vérifié par l'épreuve du mélange : la réaction paraît être intégrale. Il n'a pas été fait d'essais à chaud car le chauffage aurait suffi à transformer rapidement le corps A en son isomère B, ce qui ramenait au cas des expériences ci-dessus et n'avait par conséquent pas d'intérêt.

2° A partir de l'hémiacétal $C^6H^5.CO.CHBr.C(OC^2H^5)^2.C^6H^5$ (4). On retrouve encore ici le même corps aminé et bromé que dans la première préparation décrite plus haut; les rendements sont meilleurs à froid qu'à chaud, mais alors la réaction est extrêmement longue (plusieurs mois).

3° A partir du dibromure instable $C^6H^5.CO.CBrH.CBr(OC^2H^5)$.

C^6H^5 (4). Ce n'est pas autre chose que ce que nous avons appelé plus haut « préparation directe à partir de la β-éthoxybenzalacétophénone ».

4° A partir de l'α-bromo-β-méthoxybenzalacétophénone $C^6H^5.CO.CBr{=}C(OCH^3).C^6H^5$ (4). Ce composé réagit avec la pipéridine de la même manière que son homologue éthoxylé.

5° A partir des dibromures stéréoisomériques de benzoylphénylacétylène, $C^6H^5.CO.CBr{=}CBr.C^6H^5$ (11).

Essais à froid. 0gr,47 de l'isomère jaune (dibromure fondant à 80°) ont été additionnés de 0cm3,4 de pipéridine et abandonnés ainsi un mois en tube scellé. On a alors détaché très facilement du tube de beaux cristaux jaunes qui, lavés avec très peu d'éther, puis très peu d'alcool, ont été identifiés avec ceux du corps jaune pipéridiné préparé par les méthodes déjà décrites. La transformation du dibromure paraît être intégrale.

Les résultats sont identiques avec l'isomère blanc (dibromure fondant à 112°).

Essais à chaud. 1gr,05 de dibromure (fus. 112°) ont été chauffés en tube scellé pendant 3/4 d'heure à 70-80° avec 0cm3,3 de pipéridine. La matière s'est légèrement colorée ; ayant agité le tube, tout s'est soudain pris en masse. On a laissé reposer une nuit. On a ouvert alors le tube et agité avec de l'eau ; dans cette eau, on a dosé le brome et trouvé 50 0/0 du brome initial. La portion insoluble dans l'eau, poudre cristalline jaune ne contenant aucune huile, ne contenait que du corps initial et du corps jaune (F. 143°). Chauffé de nouveau 3 heures à 80° avec de la pipéridine, ce mélange a été presque entièrement transformé en corps jaune (fus. du produit brut : 139°).

Propriétés. — L'α-bromo-β-pipéridinobenzalacétophénone cristallise en cristaux jaunes ayant la forme de losanges voisins du carré. Sa couleur est jaune d'or quand il est finement divisé (avec des reflets verdâtres), orangé quand il est en gros cristaux.

Au bain d'acide, il fond en se colorant en orangé rouge vers 133°, mais un chauffage rapide permet d'avoir un point plus élevé : des indications réellement fidèles ne sont obtenues qu'en prenant le point de fusion instantanée au bloc Maquenne : on trouve alors 143-144°. Cependant au bain d'acide on a des indications suffisamment nettes pour les épreuves de mélange. Il est peu soluble dans l'alcool à froid, assez peu soluble dans l'éther, très soluble dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone.

Analyses. — I. *Brome* : Subst., 0gr,5867 ; BrAg, 0gr,2950 ; Br 0/0, 21,39. Subst., 0gr,6452 : BrAg, 0gr,3262 ; Br 0/0, 21,53. — Calculé pour $C^{20}H^{20}OBrN$: Br 0/0, 21,59.

II. — *Azote* : Subst., 0gr,5752 ; volume d'azote lu 18cc,8 à 15°, sous 765 mm. ; N 0/0, 3,82. Calculé pour $C^{20}H^{20}OBrN$: N = 3,78 0/0.

Action des bases. — Les bases agissent lentement : après une fusion de 5 minutes avec de la potasse, on a retrouvé le corps primitif à peine altéré (purifiable par une cristallisation dans l'alcool). La potasse alcoolique n'a que peu d'effet en une demi-heure d'ébul-

lition ; après 3 h. 30 min., le brome se trouve presque entièrement éliminé (96 0/0), mais l'huile résultante ne cristallise pas, contrairement à ce qui se passe pour le dérivé benzylaminé (voir plus loin).

On a essayé l'éthylate de sodium *à froid* en vue de réaliser une fixation d'alcool sur la double liaison. Du corps jaune a été abandonné plusieurs jours en tube scellé à la glacière avec de l'éthylate de Na à des concentrations variables, allant jusqu'à la saturation avec excès d'éthylate. Après 2 jours, on a retrouvé le corps primitif à peine altéré ; au bout de plus de temps, on a vu apparaître des cristaux blancs de bromure de sodium, mais on n'a retiré comme produits organiques que des huiles brunes.

A chaud l'action est analogue à celle de la potasse alcoolique.

Action du brome. — Ni à froid, ni à chaud le brome ne paraît réagir. Ex.: chauffage 3 minutes en tube scellé à 50° avec du brome pur ; on a retrouvé le corps primitif à peine altéré.

Action des acides. — Le composé bromé et pipéridiné est soluble à froid dans l'acide sulfurique à 20 0/0 et insoluble dans l'acide à 10 0/0; dans les deux cas, il se transforme peu à peu par hydrolyse en un composé cristallisé blanc qui n'est autre que le bromodibenzoylméthane $C^6H^5.CO.CHBr.CO.C^6H^5$. A chaud la transformation est rapide, mais il se développe, en outre, une odeur piquante, due vraisemblablement à de petites quantités de bromacétophénone, $C^6H^5.CO.CH^2Br$, produite par scission hydrolytique du bromodibenzoylméthane.

La même hydrolyse est obtenue par l'acide oxalique agissant à froid sur la solution éthérée : au bout d'un quart d'heure, la solution, primitivement jaune, devient presque incolore et se trouve remplie de longues aiguilles incolores d'oxalate de pipéridine. Après une nuit de repos, la décoloration est complète et le produit formé est du bromodibenzoylméthane presque pur (Fus. du produit brut : 90°, après un lavage à la ligroïne fus. 90° ; même fus. pour le mélange avec du bromodibenzoylméthane).

Action de l'iodure de potassium. — La pipéridinobromobenzalacétophénone attaque l'iodure de potassium en solution acétique, avec libération d'un atome d'iode. Cette réaction sera décrite et discutée un peu plus loin, à l'occasion du dérivé benzylaminé qui donne un dosage plus net ; le dérivé pipéridiné forme en effet une matière colorante jaune qui trouble le virage, sans, toutefois, empêcher un dosage approximatif de l'iode.

Recherche d'un stéréoisomère. — On a recherché le stéréoisomère éthylénique dans les produits résiduels des diverses préparations, celles qui viennent d'être décrites et les mêmes reprises à l'obscurité pour éviter l'action isomérisante de la lumière : en aucun cas, il n'y a eu d'indication pouvant révéler la présence d'un stéréoisomère.

On a essayé alors de faire subir au corps obtenu une transformation stéréoisomérique par les procédés habituels : action de la lumière

solaire ou ultra-violette, de la chaleur, de l'iode. Quelles que soient les conditions, on a retrouvé le produit initial, soit intact, soit altéré, mais jamais accompagné d'un isomère.

Essais d'obtention du corps rouge qui se forme à côté du corps jaune dans l'action de la pipéridine sur $C^6H^5.CO.CBr{=}C.(OC^2H^5)C^6H^5$. Les huiles résiduelles de préparation du corps pipéridiné jaune ont toujours une teinte rouge vif qui rappelle celle des solutions de l'α-pipéridinobenzalacétophénone $C^6H^5.CO.C(NC^5H^{10}){=}CH.C^6H^5$ (13), ce qui semblait révéler la présence du corps éthoxylé correspondant $C^6H^5.CO.C(NC^5H^{10}){=}C(OC^2H^5).C^6H^5$, c'est-à-dire du corps dont l'obtention était l'un des objectifs de ce travail.

Un certain nombre d'essais préliminaires n'ayant pas abouti à faire cristalliser le corps rouge, on a opéré plus brutalement pour l'action de la pipéridine : l'intensité de la coloration rouge augmente, en même temps que la proportion du brome éliminé (jusqu'à 60 0/0), mais on n'a pas réussi à obtenir de cristaux.

On a essayé une séparation chimique. Les solutions éthérées d'huile rouge ont été agitées avec de l'acide chlorhydrique à 1 0/0 dans lequel le corps jaune est insoluble : la solution chlorhydrique presque incolore, alcalinisée aussitôt par le carbonate de sodium, a bien abandonné un précipité rouge, mais aucune cristallisation ne s'est produite.

En dehors de la coloration, la présence du corps rouge supposé a été décelée par l'odeur de benzoate d'éthyle qui se dégage par hydrolyse sous l'influence des acides étendus à chaud.

Nous nous sommes assurés par des essais spéciaux que la coloration rouge ne provenait pas de la transformation du corps pipéridiné jaune par chauffage seul ou en présence de pipéridine.

α-Bromo-β-benzylaminobenzalacétophénone ($C^{22}H^{18}OBrN$)



$C^6H^5.CO.CBr{=}C(NH.CH^2.C^6H^5).C^6H^5$.

Préparation. — 7 g. de bromoéthoxybenzalacétophénone finement pulvérisée sont mis en suspension dans une solution de 3 g. de benzylamine dans 4 cm³ d'éther. Au bout d'un jour, on constate que les cristaux fins sont remplacés par de grandes aiguilles très légèrement colorées en jaune. Après 4 jours, on décante, on lave les aiguilles avec très peu d'éther, puis avec de l'alcool. On fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi 6 g. de composé bromé benzylaminé fondant au bloc Maquenne à 113-114°. Rendement : 70 0/0 de la théorie.

Autres modes de formation. — 1° A partir de l'isomère A de la bromoéthoxybenzalacétophénone (F. 85°). La benzylamine donne avec le corps A le même corps benzylaminé et bromé, fondant à 114°, qu'avec l'isomère B.

(13) Ch. DUFRAISSE et H. MOUREU, *Bull.*, 1927 (4), t. 41, p. 458.

2° A partir de la bromométhoxybenzalacétophénone. Les résultats sont tout à fait comparables à ceux que donnent les homologues éthoxylés.

3° A partir du dibromure instable $C^6H^5.CO.CHBr.CBr(OC^2H^5).C^6H^5$. La benzylamine enlève à ce dibromure une molécule d'acide bromhydrique et donne en premier lieu le composé bromoéthoxylé $C^6H^5.CO.CBr{=}C(OC^2H^5).C^6H^5$. Signalons, accessoirement, que bien que la réaction ait lieu à froid et en milieu alcalin, circonstances qui paraissent favorables à la production de l'isomère A (F. 85°), il n'a été obtenu que de l'isomère B (F. 76°). Sans isoler les produits de cette première réaction, on a pu obtenir par une action plus poussée le même corps bromé et benzylaminé que dans les préparations précédentes.

Essais d'obtention à partir des dibromures de benzoylphénylacétylène. — Ces corps, chauffés 3 heures à 110°, en tube scellé, avec de la benzylamine, n'ont été que légèrement altérés ; ils pouvaient encore cristalliser et n'avaient perdu qu'une très petite quantité de leur brome.

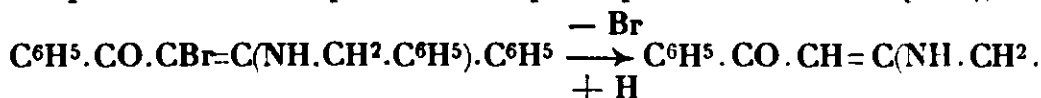
Propriétés. — Le produit se présente en cristaux de forme rectangulaire ; il est très légèrement coloré en jaune. Son point de fusion commençante au bain d'acide se trouve vers 105° et son point de fusion instantanée (bloc Maquenne) à 113-114°. Il est peu soluble dans l'éther de pétrole, la ligroïne, l'éther et l'alcool, très soluble dans le chloroforme.

Analyse. — I. *Dosage du brome* : Subst. : 0gr,5374 ; BrAg, 0gr,2551 ; Br 0/0, 20,20. — Subst., 0gr,5497 ; BrAg, 0gr,2631 ; Br 0/0, 20,37. — Subst., 0gr,4532 : 11cm³,5 d'une solution de NO^3Ag $n/10$; Br 0/0, 20,3. — Calculé pour $C^{22}H^{18}OBrN$: 392,1 ; Br 0/0 : 20,38.

II. *Dosage de l'azote* : Subst. 0gr,6357, N, 20,1cm³ à 18° sous 761,1 ; N 0/0 : 3,62. — Calculé pour $C^{22}H^{18}OBrN$: N 0/0 : 3,57.

Hydrolyse. — En suspension dans l'éther avec de l'acide oxalique, il se transforme en bromodibenzoylméthane : la benzylamine se retrouve dans les eaux de lavage d'où on peut la retirer par la potasse.

Action des bases. — Sous l'influence des bases, l'atome de brome est purement et simplement remplacé par un atome d'hydrogène



$$C^6H^5.CO.CBr{=}C(NH.CH^2.C^6H^5).C^6H^5 \xrightarrow[+\,H]{-\,Br} C^6H^5.CO.CH{=}C(NH.CH^2.C^6H^5)C^6H^5$$

: la réaction corrélative d'oxydation * n'a été étudiée que dans le cas où le réactif était l'iodure de potassium (voir plus loin). 0,4532 de composé benzylaminé et bromé ont été dissous dans

* Le produit normal d'oxydation, quand on emploie la potasse alcoolique comme réactif, est l'aldéhyde, mais la recherche de cette substance n'apporterait aucun renseignement utilisable, puisqu'il en existe toujours dans les solutions alcooliques de potasse.

3 $^{cm^3}$,5 d'alcool chaud et additionnés d'une solution de HOK alcoolique exempte d'halogène (0,50 de HOK dans 2^{cm^3},5 d'alcool). On a immédiatement observé une coloration rouge et un précipité blanc. On a chauffé 15 minutes à l'ébullition et laissé reposer une nuit. La solution s'est décolorée par refroidissement. Après traitement par l'éther et l'eau, on a constaté que l'eau retenait la totalité du brome du produit primitif, tandis que l'éther abandonnait par évaporation 0^{gr},3 d'un produit fondant à 99° après une seule cristallisation dans l'alcool : ce corps s'est révélé identique (épreuve du mélange) à la β-benzylaminobenzalacétophénone $C^6H^5.CO.CH{=}C(NH.CH^2.C^6H^5).C^6H^5$, obtenue par addition de la benzylamine au benzoylphénylacétylène, $C^6H^5.CO\text{-}C{\equiv}C.C^6H^5$ (12).

Avec la benzylamine elle-même, les résultats ont été analogues : 0^{gr},39 de produit furent chauffés à 100° avec 0^{gr},9 de benzylamine, pendant 3 heures. Le produit de la réaction fut repris par l'éther et lavé à l'eau. La solution aqueuse contenait 71 0/0 du brome initial. La solution éthérée, évaporée, a cristallisé au bout de 24 heures. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool et lavage à la ligroïne, on a obtenu un produit jaune pâle fondant à 99°, identifié avec la β-benzylaminobenzalacétophénone.

Action de l'iodure de potassium. — Tout comme le dérivé pipéridiné correspondant (voir plus haut), le corps benzylaminé et bromé réagit avec libération d'iode sur l'iodure de potassium en solution acétique.

Avant de procéder au dosage de l'iode, nous nous sommes demandé si le bromodibenzoylméthane, $C^6H^5.CO.CHBr.CO.C^6H^5$, produit normal d'hydrolyse acide de nos dérivés aminés, ne donnait pas lui aussi la même réaction. C'est effectivement ce qui a été constaté : 0^{gr},303 de bromodibenzoyméthane, dissous dans l'acide acétique anhydre, ont été traités par une solution d'iodure de potassium dans l'acide acétique anhydre : il se développe instantanément une coloration brune intense due à l'iode libre. On a titré cet iode par une solution *n*/10 d'hyposulfite de sodium. La décoloration a été obtenue avec exactement 10 cm^3. Donc une molécule (303 g.) de bromodibenzoylméthane libère un atome d'iode.

On pourrait alors se demander si la libération d'iode observée avec les corps aminés n'est pas due au bromodibenzoylméthane intermédiairement formé par l'hydrolyse. Nous ne le pensons pas, car l'acide acétique, acide faible, est un agent d'hydrolyse peu actif, et comme l'attaque par l'iodure est pratiquement instantanée, on est en droit de supposer qu'il n'y a pas eu le temps de se former de bromodibenzoylméthane en quantités appréciables. Il y a d'ailleurs intérêt à opérer vite, car la solution acétique d'iodure de potassium est peu stable à l'air et dégage spontanément de l'iode.

0^{gr},390 de dérivé benzylaminé et bromé (poids mol. : 392) ont été dissous dans l'acide acétique anhydre et additionnés d'une solution saturée, faite à l'instant même, d'iodure de potassium dans l'acide acétique. Il se développe une coloration brune. Pour réduire la durée du dosage, on a versé d'un seul coup dans le mélange 9 cm^3 de solution *n*/10 d'hyposulfite. La décoloration complète a lieu avec

$9^{cm^3},8$: il a donc bien été libéré sensiblement un atome d'iode par molécule de dérivé aminé.

D'autres produits apparentés au dibenzoylméthane et susceptibles de se transformer en ce dernier par hydrolyse (4) ont été essayés sur l'iodure de potassium en solution acétique ; la bromoéthoxybenzalacétophénone, $C^6H^5.CO.CBr{=}C(OC^2H^5).C^6H^5$, est sans action, tandis que l'hémiacétal, $C^6H^5.CO.CHBr.C(OC^2H^5)^2.C^6H^5$, libère abondamment de l'iode.

Recherche d'un stéréoisomère. — Les mêmes recherches que pour le dérivé pipéridiné ont été effectuées et ont abouti au même résultat négatif.

α-Bromo-β-diéthylaminobenzalacétophénone ($C^{19}H^{20}OBrN$),
$C^6H^5.CO.CBr{=}C[N(C^2H^5)^2].C^6H^5$.

Préparation. — La diéthylamine ne réagit sur la bromoéthoxybenzalacétophénone que par chauffage très prolongé : les rendements ne sont pas bons, en raison sans doute de l'action secondaire, signalée plus haut, que la base peut exercer sur le produit formé.

On chauffe 6 jours à 80°, en tube scellé, 5 g. de composé bromoéthoxylé (F. 76°) avec 9 g. de diéthylamine pure : le tout se prend en masse. On reprend par l'éther et l'eau. La solution éthérée laisse déposer des cristaux jaunes qu'on sépare et lave à l'eau. La concentration de la solution éthérée mère fournit une nouvelle quantité de cristaux jaunes. La purification se fait par cristallisation dans le mélange alcool-chloroforme, suivie d'un lavage à l'alcool. Rendement : $1^{gr},7$ de corps jaune fondant à 100°, soit environ 30 0/0 de la théorie.

Les eaux-mères incristallisables sont fortement colorées en rouge.

Essais d'obtention par d'autres méthodes. — Nous avons essayé de faire réagir la diéthylamine avec les corps sur lesquels nous avions pu faire réagir la pipéridine et la benzylamine.

Avec l'hémiacétal, $C^6H^5.CO.CHBr.C(OC^2H^5)^2.C^6H^5$, et les dibromures de benzoylphénylacétylène $C^6H^5.CO.CBr{=}CBr.C^6H^5$, les réactions sont trop lentes pour pouvoir être étudiées.

L'action de la diéthylamine sur l'isomère A de la bromobenzalacétophénone n'a pas été essayée parce que les réactions de la diéthyl amine sont trop lentes pour que l'on soit sûr de ne pas avoir de transformation d'isomère A en isomère B.

Sur le dibromure instable, $C^6H^5.CO.CHBr.CBr(OC^2H^5).C^6H^5$, la diéthylamine réagit, au contraire, d'une manière presque explosive; le dégagement de chaleur est extrêmment violent, et nous n'avons pas réussi à retirer de produits cristallisés.

Propriétés physiques. — Le corps se présente en cristaux jaune d'or, très analogues à ceux du composé pipéridiné correspondant.

Son point de fusion instantanée est à 100° (très peu différent du point de fusion au bain d'acide).

Analyses. I. *Dosage du brome :* Subst., 0gr,5990; BrAg, 0gr,3104; Br 0/0 22,05. — Subst., 0gr,6047; BrAg, 0gr,3130,; Br 0/0 : 22,03. — Calculé pour $C^{19}H^{20}OBrN$: 358,1; Br 0/0 : 22,32.

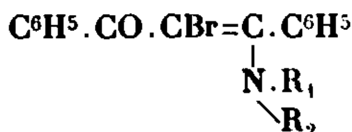
II. *Dosage de l'azote* : Subst. 0gr6127, N : 21cm³,1 à 19° sous 769mm,4; N 0/0 : 4,03 . — Calculé pour $C^{19}H^{20}OBrN$; N 0/0 : 3,91.

Hydrolyse. — Le corps diéthylaminé et bromé, mis en suspension dans l'éther avec un cristal d'acide oxalique, se transforme intégralement en bromodibeuzoylméthane.

Action de la potasse alcoolique. — Après chauffage de 1 heure 30 avec de la potasse alcoolique à 20 0/0, on n'a pu faire cristalliser aucun produit, même après amorçage avec le composé $C^6H^5.CO.CH{=}C.C^6H^5$ (avec $N(C^2H^5)^2$ sur le C), obtenu par action de la diéthylamine sur le benzoylphénylacétylène (1) ; cependant, l'huile provenant de ce traitement à la potasse alcoolique, sous l'action de ClH, a fourni du dibenzoylméthane (F. 78°), ce qui établit l'action réductrice (élimination du brome) exercée par la potasse alcoolique.

Action de l'iodure de potassium. — Le corps diéthylaminé et bromé réagit sur l'iodure de potassium avec libération d'un atome d'iode, comme les deux dérivés aminés étudiés ci-dessus : le virage est gêné par une coloration parasite, comme dans le cas du dérivé pipéridiné.

Essais de préparation d'autres corps bromoaminés du type :



La monoéthylaniline, l'aniline, n'ont donné à chaud avec la bromoéthoxybenzalacétophénone aucun composé cristallisé et n'ont paru réagir à froid que d'une manière insignifiante : après plusieurs jours en tube scellé, on a retrouvé le corps primitif à peine altéré.

On a préparé des solutions alcooliques ou hydroalcooliques concentrées par saturation, au moyen de gaz ammoniac, d'alcool pur ou aqueux refroidi par un mélange réfrigérant. On a chauffé ces solutions en tube scellé avec de la bromoéthoxybenzalacétophénone et observé à la longue (par exemple trois jours à 140°) une coloration jaune, mais on n'a pas isolé d'autres cristaux que ceux du corps primitif.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.)

(1) E. André, *Ann. Chimie*, 1913 (2), t. 29, p. 576.



Fig. 1.



Fig. 2.

N° 39. — Sur le sesquisulfure de molybdène; par M. GUICHARD.

(28.1.1932.)

Le sesquisulfure de molybdène, S^3Mo^2, que l'on n'obtient pas par dissociation du bisulfure *dans le vide*, se prépare très aisément lorsque cette dissociation est faite, avec plus de ménagements, sous la *pression de l'atmosphère*.

Dans un mémoire sur les composés de molybdène (1), j'ai décrit un nouveau sulfure de molybdène défini par son mode de formation, ses propriétés, sa composition, et qui est le sesquisulfure S^3Mo^2. Il est *facile à obtenir* en se plaçant dans les conditions que j'ai précisées : On chauffe du bisulfure au four électrique Moissan, *sous la pression atmosphérique*; par exemple, sur 50 g. de bisulfure, on fera agir un arc de 900 ampères sous 50 volts, durant environ 3 minutes. Le culot fondu, visiblement formé de deux constituants, renferme le sesquisulfure, entouré d'un ciment facile à dissoudre par l'eau régale froide et diluée et qui contient du molybdène métallique. Cette préparation répétée de nombreuses fois conduit à isoler un sulfure cristallisé dont l'analyse correspond à S^3Mo^2.

La figure 1 représente, grossi trois fois, un morceau de culot obtenu au four électrique; on y voit les aiguilles de sesquisulfure; la figure 2 montre une surface polie de ce même culot, attaquée par l'eau régale; on y voit de longues aiguilles de sesquisulfure (grossissement 30) (2).

Depuis la publication de mon mémoire, divers auteurs (3) ont chauffé du bisulfure de molybdène *dans le vide*, au four électrique et n'ont pas obtenu le sesquisulfure de molybdène. Les produits de la décomposition partielle effectuée *dans le vide* renferment d'après l'examen aux rayons X du bisulfure et du métal. D'après ces nouvelles expériences, on a pu être tenté de nier l'existence du sesquisulfure, mais la divergence des résultats tient sans doute à ce que la dissociation dans le vide est trop rapide pour permettre de saisir le sesquisulfure; l'emploi du vide dans une telle opération ne paraît pas apporter les meilleures conditions d'obtention de *produits intermédiaires* entre le bisulfure et le métal.

D'autre part, j'ai montré que le sesquisulfure de molybdène traité par l'hydrogène donne le métal; la réaction inverse, étudiée

(1) *Annales de Chim. et de Phys.* 1901 (7), t. 23, p. 498.

(2) Ces préparations ont été faites par M. J. Billon que je remercie de son aimable concours.

(3) Picon, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. 45, p. 907. — Paravano et Malquori, *Atti R. Acad. Lincei*, 1928, p. 109; *Gazz. Chim. ital.*, 1928, t. 58 p. 279. — Montoro, *Atti R. Acad. Lincei*, 1929, t. 9, p. 331.

depuis mes expériences, celle du gaz hydrogène sulfuré sur le molybdène donne non du sesquisulfure mais du bisulfure; ceci prouve simplement que les conditions de réversibilité de l'action de l'hydrogène sur le sesquisulfure ne sont pas actuellement connues.

Les auteurs qui n'ayant pas obtenu dans leurs expériences du sesquisulfure de molybdène penseraient que ce sulfure n'existe pas iraient donc au delà des conséquences réelles de leurs propres observations.

Dans l'état actuel de nos connaissances une seule méthode de préparation permet donc d'obtenir le sesquisulfure de molybdène, c'est la méthode que j'ai décrite en 1901. Les auteurs qui voudraient être fixés sur l'existence et la nature de ce composé devraient donc suivre exactement les indications que j'ai données.

N° 40. — Peut-on compter l'or parmi les éléments de la matière vivante? par M. Gabriel BERTRAND.

(10.2.1932.)

D'après une note préliminaire, parue en 1897, Liversidge a reconnu chimiquement l'existence de l'or dans un échantillon de varech, malheureusement vieux et d'origine indéterminée, et dans des coquilles d'huîtres (1). En 1919, Cornec a trouvé aussi, en se servant de la méthode spectrographique (2), des traces d'or dans une cendre de plantes marines. D'autre part, il a été démontré que de petites quantités d'or, très probablement à l'état de suspension colloïdale, sont présentes dans les eaux de la mer (3); il peut donc se trouver des traces du métal précieux à la surface des algues et des coquilles ou dans la vase qui souille ces matériaux d'étude. Comme les précautions nécessaires pour opérer sur des tissus vivants tout à fait propres n'ont pas été prises au cours des expériences de Liversidge et de Cornec, les résultats publiés par ces expérimentateurs ne suffisent pas à démontrer que l'or existe à l'état normal dans les organismes. Il est d'ailleurs à remarquer que Liversidge n'a fait connaître ses observations qu'à titre provisoire; il se proposait de les vérifier, mais n'a rien publié depuis à leur sujet.

La question en était à ce point lorsque R. Berg publia, en 1928,

(1) *J. Chem. Soc. Trans.*, 1897, t. **71**, p. 298.

(2) *C. R.*, 1919, t. **168**, p. 513.

(3) Ces quantités, variables suivant les régions et les courants, seraient, en moyenne, de l'ordre de grandeur de 50 mg. par mètre cube d'eau de mer, mais, dans certains cas, elles se réduiraient à quelques milligrammes et pourraient même devenir nulles (E. SONSTADT, *Chem. News* 1872, t. **26**, p. 159. — A. LIVERSIDGE, *Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 1895, t. **29** p. 335. — P. de WILDE, *Arch. des Sc. Phys. et Natur.*, Genève, 1905, t. **19** p. 559; etc.).

me série d'expériences établissant, selon lui, la présence de l'or dans le règne végétal et dans le règne animal (4).

Au cours de recherches sur la manière dont le plomb se fixe dans les tissus, cet expérimentateur avait observé que le précipité obtenu en liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, précipité formé surtout de sulfure de cuivre, ne se dissolvait pas entièrement, après grillage, dans l'acide chlorhydrique : il restait toujours une minime quantité de poudre noire qu'il considéra comme du charbon très divisé jusqu'au jour où V. Klopfer lui communiqua avoir rencontré de l'or dans des flocons d'avoine. Il reprit alors l'examen d'un certain nombre de précipités de sulfures qu'il avait conservés de ses recherches antérieures et il reconnut immédiatement, rapporte-t-il, que la poudre noire n'était pas du charbon, mais de l'or. De nouvelles recherches lui permirent de trouver et même de doser l'or dans plusieurs préparations de flocons d'avoine (de 0,4 à 2,0 mg. p. kilo), dans des jus de raisin et de pomme (environ 0,1 mg. p. kilo), du pain de seigle (1 mg. p. kilo), des noisettes (1 mg. p. kilo) ainsi que dans le sang humain (jusqu'à 0,3 mg. p. kilo), le foie de bœuf (0,2 mg. p. kilo) et, enfin, dans le cerveau du même animal. Ce dernier organe s'est montré particulièrement riche puisque 100 gr. de cerveau desséché ont fourni $1^{mg},4$ de métal, soit une teneur de 14 mg. de métal précieux par kil. de matière cérébrale sèche.

Depuis plus d'une trentaine d'années, j'ai eu l'occasion, seul ou avec quelques-uns de mes collaborateurs, d'analyser un très grand nombre d'organismes ou de parties d'organismes végétaux ou animaux. Dans bien des cas où l'opération comportait au début, comme dans les expériences de Berg, un traitement des cendres par l'acide chlorhydrique concentré dans une capsule de platine, j'ai trouvé une quantité facilement reconnaissable du métal de cette capsule dans le précipité des sulfures métalliques (5), mais, jusqu'ici, je n'y ai pas encore reconnu la présence de l'or. Aussi, ai-je tenu à répéter soigneusement l'analyse chimique élémentaire de la cervelle de bœuf, en suivant, autant que possible, la méthode de Berg.

Une cervelle entière du poids de 340 grammes, a été découpée et mise à sécher à l'étuve à $+100°$ dans une cuvette rectangulaire de porcelaine, à couverte dure et préalablement nettoyée à l'eau régale. La matière sèche, pesant $78^{gr},5$, a été placée dans une capsule de platine de 300 cm³ de capacité et chauffée progressivement dans un four à moufle réservé à cet usage, n'ayant jamais servi, par conséquent, à des coupellations. Lorsque la carbonisation, réalisée au rouge naissant, a été complète, on a laissé refroidir, puis on a épuisé la masse charbonneuse (13 gr.), en 4 ou 5 fois, par 200 à 250 cm³ d'eau bouillante. La solution filtrée a été mise momentanément de côté tandis que la portion indissoute a été séchée puis calcinée, avec le filtre, au four à moufle. L'incinération, con-

(4) *Biochem. Zeit.*, 1928, t. 198, p. 424.
(5) Voir par exemple : Gab. Bertrand et Ciurea, *C. R.*, 1931, t. 192, p. 780 et p. 990.

duite au rouge sombre, a exigé plusieurs heures et a laissé un gramme environ de cendres, en partie fondues, englobant à peine quelques centigrammes de charbon. Après refroidissement, la solution des cendres solubles a été transvasée dans la capsule de platine et l'on a évaporé à sec. On a obtenu ainsi $3^{gr},3$ de cendres totales que l'on à dissoutes dans quelques cm^3 d'acide chlorhydrique pur, redistillé au laboratoire, et l'on a chauffé au B.-M., pour insolubiliser la silice. Le résidu est resté sirupeux malgré 5 heures de chauffage. On l'a repris par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique dans laquelle il s'est facilement dissous, à l'exception d'un faible résidu floconneux, contenant la silice et le charbon. Ces flocons ont été recueillis sur un filtre, lavés et portés au moufle. Il est resté quelques milligrammes de résidu dont la teinte grisâtre montrait qu'il n'y avait pas exclusivement de la silice. Pour simplifier la recherche, on l'a traité au B.-M. par 2 gouttes d'acide chlorhydrique et 1 goutte d'acide nitrique, on a ajouté un peu d'eau, filtré, et réuni le liquide à la solution principale des cendres. Le volume de cette solution était alors d'environ 60 cm^3. On a saturé d'hydrogène sulfuré (5), d'abord à chaud, puis à froid, et, le lendemain, on a recueilli les sulfures. Ceux-ci, bien lavés avec une solution d'hydrogène sulfuré, ont été séchés et brûlés avec leur filtre, dans une capsule de porcelaine. Le résidu noir a été traité au B.-M., par un peu d'acide chlorhydrique dans lequel il ne s'est dissous qu'en partie : il est resté un peu de poudre noire, insoluble aussi, après lavage à l'eau et dessiccation, dans l'acide azotique pur, mais presque immédiatement soluble, au contraire, dans le mélange des deux acides. La solution résultante a été évaporée à sec. Il est resté un faible enduit de couleur jaune qui, d'après Berg, aurait dû être du chlorure d'or. On l'a chauffé encore une fois à sec avec deux gouttes d'acide chlorhydrique, puis redissous dans 0,05 cm^3 d'eau et additionné d'une gouttelette de solution concentrée de sulfate ferreux dans l'acide chlorhydrique au vingtième : il n'y a pas eu la moindre coloration bleue, et, cependant, un 1/200 de milligramme d'or aurait suffi pour donner cette réaction caractéristique. La poudre noire dissoute par l'eau régale n'était donc pas formée par de l'or. J'ai vérifié qu'elle était constituée par du platine en opérant de la manière suivante : la petite solution du chlorure mélangé de sulfate ferreux a été diluée dans un peu d'eau, additionnée de quelques miligrammes de sulfate de cuivre, acidulée de ClH et saturée par l'hydrogène sulfuré. Le précipité de sulfure a été traité comme il a été décrit plus haut, mais au lieu d'ajouter finalement à la solution de chlorure régénéré une gouttelette de sulfate ferreux, je l'ai additionnée d'environ un milligramme de chlorhydrate d'ammoniac et fait évaporer lentement : j'ai obtenu ainsi des cristaux jaunes de chloroplatinate d'ammoniac en octaèdres parfaitement définis.

Une deuxième expérience a été effectuée sur une cervelle pesant 377 gr. à l'état frais et 89 gr. à l'état sec, mais en produisant et traitant les cendres dans une capsule de silice fondue. Cette expérience a fourni une quantité de silice parfaitement blanche, du poids de 10 mg., manifestement plus grande que dans l'expérience

précédente, et un précipité de sulfure de cuivre entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique, sans trace d'or ni de platine. Il n'est donc pas douteux que la poudre noire, séparée du précipité par l'hydrogène sulfuré dans les expériences de Berg, comme dans la mienne décrite plus haut, provenait de l'attaque de la capsule métallique (6).

Berg ne fait aucune allusion dans son mémoire à la présence du platine. Il est vraisemblable qu'il a pris ce métal pour de l'or, mais il est également possible qu'il se soit servi d'une capsule formée, à son insu, d'un alliage de deux métaux, et qu'il ait alors reconnu l'or sans se préoccuper du platine.

Je me suis assuré, à l'occasion des expériences dont je viens de faire connaître les résultats, qu'une minime quantité d'or contenue dans la cervelle ne saurait échapper à l'analyse. J'ai ajouté un dixième de milligr. d'or, dissous à l'état de chlorure dans un cm^3 d'eau, à une cervelle de bœuf, préalablement divisée, et pesant 397 gr. Après dessiccation, la masse, réduite au poids de 87 gr. a été traitée comme dans la deuxième expérience, c'est-à-dire en utilisant une capsule de silice fondue pour la destruction de la matière organique. Contrairement à mon attente, je n'ai pas trouvé d'or dans le sulfure de cuivre, mais le métal précieux n'était pas perdu pour cela. Il se trouvait en entier dans la silice qui, au lieu d'être blanche, était manifestement colorée en rose violacé. En traitant cette silice (7) par quelques gouttes d'eau régale, puis un peu d'eau, filtrant la solution et l'évaporant à sec en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, de manière à bien chasser l'acide nitrique, j'ai obtenu un résidu dont la solution dans 0,1 cm^3 d'eau était nettement colorée en jaune et donnait instantanément avec le sulfate ferreux une coloration bleue intense, semblable à celle fournie par un dixième de milligramme d'or dissous dans le même volume d'eau.

Cette expérience a été recommencée en ajoutant seulement 1/100 de milligramme d'or, aussi à l'état de chlorure dissous dans un cm^3 d'eau, à une demi-cervelle de bœuf du poids de 198 grammes.

Cette fois encore, le métal précieux a été retrouvé dans la silice. Il y avait une dizaine de milligrammes de celle-ci ; sans l'expérience précédente, il n'eût guère été possible d'en remarquer la très faible coloration ; par traitement à l'eau régale et reprise du chlorure formé dans une petite capsule en porcelaine avec $0^{cm^3},25$ d'eau, il

(6) Filtré à travers du coton à sa sortie du flacon laveur.

(7) L'attaque du platine ne varie pas seulement avec la température et la durée du chauffage, mais aussi avec la nature de la substance incinérée ; la présence des composés du phosphore agit d'une manière particulièrement marquée, le fait est bien connu de ceux qui effectuent des dosages d'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésium. La haute teneur de la cervelle en lécithine explique, sans doute, une plus grande attaque du platine par l'incinération de cette substance que par celle des autres matières organiques.

a été obtenu une solution donnant, avec le réactif ferreux une coloration bleue presque immédiate et dont l'intensité rappelait celle donnée par 1/100 de milligramme d'or ajouté directement à l'état de chlorure à un quart de cm^3 d'eau.

En résumé, l'existence de l'or parmi les éléments de la matière vivante, végétale ou animale, n'a pas encore été démontrée.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1930

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. MEUNIER, THESMAR, G. URBAIN,

JOLIBOIS, rapporteur,

du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

Les comptes de l'Exercice 1931 se traduisent par un excédent de dépenses sur les recettes de 96.696 fr. 19 ; ainsi que nous l'avions prévu l'an passé, la situation financière de la Société chimique de France s'est aggravée.

Sans entrer dans le détail des raisons qui seront examinées à propos de chaque chapitre particulier de notre budget, on peut résumer les causes de l'état médiocre de nos finances de la manière suivante :

Les recettes ordinaires dont le total allait en progressant chaque année sont maintenant en légère diminution par rapport à celles de 1930. Les dépenses, au contraire, sont sensiblement stationnaires.

Grâce à la prudente gestion de la Société et à la générosité de quelques donateurs, il reste encore quelques réserves de trésorerie qui, cette année encore, suffiront à couvrir le déficit, mais cette situation ne peut se prolonger car il ne reste que très peu de sommes sans affectation spéciale, sur lesquelles on peut prélever les fonds nécessaires à combler les pertes.

Recettes. — Le total des recettes s'élève à 517.954 fr. 65 au lieu de 595.585 fr. 25 en 1930.

Droits d'entrée et cotisations. — Les cotisations et droits d'entrée ne s'élèvent cette année qu'à 162.104 fr. 55 au lieu de 177.736 en 1930.

L'intérêt des comptes courants est de 2.260 fr. 36 au lieu de 5.308 fr. 01, car, toute l'année, les réserves déposées au Crédit Municipal ont été moins élevées que celles de l'année précédente.

Compte du Bulletin. — Ce compte est de 302.409 fr. 89 au lieu de 315.538 fr. 20, en légère diminution sur les abonnements, sur les ventes au numéro et sur la subvention pour les extraits.

Recettes extraordinaires. — Pendant l'année 1931 nous n'avons pas eu de recettes extraordinaires aussi importantes que l'année précédente, où grâce à la générosité de M. Le Bel notre budget avait bénéficié d'un don de 50.000 francs.

Dépenses. — Les dépenses s'élèvent en 1931 à 614.650 fr. 84. Elles sont grevées lourdement par le *compte du Bulletin* qui, déjà très chargé en 1930, a encore augmenté en 1931, puisqu'il est passé de 520.059 fr. 65 à 566.896 fr. 49.

Cette différence qui donne en grande partie l'explication de nos difficultés financières tient surtout à la majoration subie par les frais d'impression qui s'élèvent à 326.387 fr. 05 au lieu de 285.202 fr. 40. La contrepartie de cette augmentation se trouve dans une rédaction du *Bulletin* beaucoup plus abondante que celle de l'an passé, notamment en ce qui concerne le nombre de mémoires. Néanmoins, malgré l'intérêt qui s'attache à la publication de nombreux travaux et extraits. nous ne saurions prolonger longtemps ces dépenses sans que des subventions nouvelles viennent nous aider à supporter ces frais excessifs pour nos ressources actuelles.

Fonds réservés pour affectations spéciales. — Nous avons, suivant notre habitude, réservé 25.000 francs pour la table décennale, ce qui porte seulement à 156.686 fr. 35 le montant de nos réserves sur ce chapitre, car nous avons cette année dépensé 52.991 fr. 75.

Les réserves relatives aux prix sont restées sensiblement les mêmes.

Pour faire face au déficit de cette année et au reliquat de 1930 correspondant à une balance de comptes déficitaire de 7.025 fr. 31 auxquels il faut ajouter le déficit de 1931 soit 96.696 fr. 19, nous avons dû prélever sur nos réserves une somme de 103.721 fr. 50. C'est pour cette raison que nous avons pris 25.094 fr. 10 sur la fondation Friedel, 50.000 francs sur le fonds Le Bel et 28.627 fr. 40 sur les fonds versés par le Comité des industries chimiques. De cette manière, nous avons pu, pour l'année 1931, en prélevant sur nos réserves, faire encore face aux graves difficultés auxquelles nous nous heurtons.

Budget prévisionnel pour 1932. — Ce budget a été modifié en tenant compte des dépenses de l'année en cours et de la répercussion des événements économiques, autant que l'on peut dans une époque aussi instable prévoir, même à brève échéance, le cours des rentrées monétaires.

Nos prévisions ont été de 150.000 francs au lieu de 160.000 pour nos cotisations, de 5.000 francs au lieu de 6.000 pour les annonces, de 10.000 francs au lieu de 14.000 pour la vente du *Bulletin*.

Notre budget prévisionnel de dépenses est modifié par suite d'un remaniement des services de trésorerie et de comptabilité, ce qui amène une indispensable augmentation de dépenses de 6.200 francs.

compensée en partie par une diminution des frais de conférences pour lesquelles on ne prévoit que 10.000 francs de dépenses.

Nous vous prions, Messieurs et chers Collègues, de bien vouloir accepter les conclusions du présent rapport. Nous voudrions, en terminant, adresser un souvenir ému à la mémoire de M. André Detœuf qui, pendant de nombreuses années a assuré, avec un dévouement inlassable, les fonctions de trésorier de la Société. Un autre deuil a, cette année, attristé notre Conseil et nos Collègues. M. Mouly, notre agent comptable, est décédé récemment, emportant les sympathies de tous ceux qui l'avaient approché.

Nous vous demandons également de vous associer à nous pour exprimer toute notre gratitude à M. Bouchonnet qui a bien voulu, en mettant sa compétence au service de notre Compagnie, exercer les délicates fonctions de trésorier de la Société chimique de France.

Le rapporteur,
Pierre Jolibois.

COMPTES DE L'EXERCICE 1931

Recettes ordinaires.

		fr. c.
Cotisations et droits d'entrée		162 104 55
Rentes sur l'Etat		47 956 93
Intérêts des comptes courants		2 260 36

Compte du Bulletin :

Annonces	5 850 »	
Abonnements	108 767 14	
Ventes d'années et numéros divers	11 792 75	
Subvention pour extraits	154 000 »	
Subvention de la Caisse des Recherches scientifiques	22 000 »	
		302 109 89

Recettes extraordinaires.

Rachats de cotisations	2 000 »	
Bénéfice sur remploi de titres sortis aux tirages	1 222 92	
		3 222 92
Total des recettes		517 954 65

DEPENSES

Indemnité du Secrétaire général...........	3 000 »	
— Trésorier (2e semestre)......	600 »	
Appointements de l'Agent.............. ..	6 000 »	
— du Bibliothécaire........ ...	2 000 »	
Loyer....	5 726 50	
Service de la salle.........................	852 »	
Contributions et assurances...............	630 75	
Conférences........	6 750 »	
Gratifications diverses.....................	1 880 »	
Frais de recouvrement, de correspondance, etc..............................	4 000 »	
Impressions diverses.....................	2 408 25	
Cotisation pour la Fédération nationale de Chimie............	800 »	
Droits de garde des titres................	780 90	
Divers....................................	1 208 30	fr. c.
		36 636 70
Réserves pour prix Adrian...............	2 000 »	
— — Schutzenberger.......	166 65	
— — Leblanc..............	250 »	
— — Ancel.....	600 »	
— Fondation Friedel :		
à distribuer..................	5 490 90	
à remployer................ .	610 10	
— provenant du rachat des cotisations.......................	2 000 »	
		11 117 65
A reporter......		47 754 35

			fr. c.
Report			47 754 35
Compte du Bulletin :			
Impression du *Bulletin* (factures Dupont)..		326 987 05	
(Dont 176 702 fr. 30 pour documentation et 32 129 fr. 15 pour table annuelle.)			
Factures papier		63 555 50	
Frais d'expédition des Bulletins :			
Facture Dupont	20 436 30		
— Masson	15 392 89		
		35 829 19	
Abonnements aux périodiques...........		14 956 25	
Honoraires des Rédacteurs .			
Rédacteur en chef...... .	10 000 »		
Secrétariat de la rédaction..................	6 000 »		
Rubrique Chimie Biologique	5 000 »		
Bulletin (documentation).	63 968 50		
Tables	15 600 »		
		100 568 50	
Annuité pour table décennale............		25 000 »	
			566 896 49
Total des dépenses			614 650 84
Excédent de dépenses en 1931..			96 696 19
			517 954 65

FONDS RESERVES POUR AFFECTATIONS SPECIALES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1930.	1931.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1931.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1931.
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables décennales 1917-1926	184 678 10	25 000 »	52 991 75	156 686 35
Réserve pour Bibliothèque.......	12 557 80	» »	» »	12 557 80
— Prix Schutzenberger.....	338 30	166 65	» »	499 95
— — Adrian.............	1 500 »	2 000 »	2 000 »	1 500 »
— — Ancel.............	1 235 02	600 »	500 »	1 335 02
— — Leblanc............	250 »	250 »	» »	500 »
— — Le Bel............	10 000 »	» »	» »	10 000 »
Fondation Friedel :				
à distribuer..................	14 672 70	5 490 90	25 094 10	» »
à remployer..................	4 320 40	610 10	» »	» »
Réserve pour fonds Le Bel......	50 000 »	» »	50 000 »	» »
Rachat des cotisations...........	19 425 11	2 000 »	» »	21 425 11
Comité des Industries chimiques.	34 494 16	» »	28 627 40	5 866 75
	333 466 59	36 117 65	159 212 25	210 370 99

En caisse au 31 décembre 1931 .... 210 370 99

Crédit Municipal..........	54 218 99
Comptoir d'Escompte.......	112 066 65
Caisse	900 »
Chèques Postaux...........	12 307 73
Compte de banque Mouly. .	30 877 62
	210 370 99

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1932

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	150 000	»
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts sur obligations	45 000	»
Abonnements Masson	100 000	»
Annonces	5 000	»
Subventions	150 000	»
Ventes d'années du *Bulletin*	10 000	»
Subvention de la Caisse des Recherches	22 000	»
Total des recettes	482 000	»

Dépenses

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	3 000	»
— Trésorier	1 200	»
Appointements du Rédacteur en chef	10 000	»
Indemnité du Chef de rubrique de Chimie biologique	3 000	»
Secrétariat de la rédaction	8 000	»
Appointements des Agents	10 000	»
— du Bibliothécaire	2 400	»
Loyer	6 000	»
Service de la salle	750	»
Contributions et assurances	1 500	»
Conférences	10 000	»
Gratifications diverses	1 500	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc	7 000	»
Frais de propagande, impressions, circulaires	4 000	»
Abonnements aux journaux	12 500	»
Droits de garde	800	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie	800	»
Prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
— Adrian	2 000	»
Réserve pour fonds Friedel	6 000	»
Prix Ancel	500	»
Publication du *Bulletin* et de ses tables	390 633	35
Total des dépenses	482 000	»

FONDATION LE BEL

Rapport de M. Delépine, *sur l'état de la succession au 1er janvier 1932.*

Joseph-Achille Le Bel, décédé le 6 août 1930, a institué par testament la Société chimique comme légataire universel et M. Freundler comme exécuteur testamentaire avec saisine.

Le Conseil de la Société, s'étant prononcé pour l'acceptation du legs, en a pris possession définitive à la date du 7 août 1931. A la suite d'un accord entre l'exécuteur testamentaire et la Société, il a été décidé que la fondation aurait la jouissance totale des revenus jusqu'au 1er août 1931 (date où le décret d'autorisation d'acceptation du legs venait de paraître). M. Freundler a utilisé les revenus de la succession à l'aménagement de la maison J.-A. Le Bel qui devait, d'après les conditions du testament, être convertie en un laboratoire, pour que M. Freundler pût y continuer des recherches conformes aux intentions du testateur. M. Freundler a remis au Conseil de la Société les pièces comptables qui permettent de se rendre compte des dépenses effectuées durant l'année où il fut exécuteur testamentaire.

Le rôle de la Société ne commence donc qu'au 1er août 1931. C'est l'exposé des opérations effectuées pour le compte de la Société, de cette date au 31 décembre 1931, qui vous est présenté.

Auparavant, rappelons les charges pécuniaires du legs, étant entendu que, d'après la forme même du décret d'autorisation, elles ne peuvent dépasser les ressources procurées par les revenus des sommes laissées par J.-A. Le Bel.

1° Affectation de 80.000 francs par an pour le laboratoire de la rue Saint-Jacques, n° 250, à Paris, au domicile du testateur ;

2° Traitement de 600 francs par mois à M. Matout, et s'il demande sa retraite, 2.000 francs de rente par an ;

3° Traitement de 800 francs par mois à M. Le Mao, plus une indemnité de 5.000 francs ;

4° Rente viagère de 600 francs à Mme Theroinne ;

5° Déménagement de la Société préhistorique dans un autre local et, en plus, une indemnité de 5.000 francs ;

6° Rente viagère de 2.000 francs à Mme Fretin mère.

Des legs de faible importance, comportant des attributions d'objets mobiliers variés, ont été faits en faveur de diverses personnes : Mme Mourier, M. l'abbé Senderens, M. Urbain, Mme Bazin, MM. Herrenschmidt, neveux de Le Bel, et des Musées de Strasbourg et de Colmar. Ils n'ont entraîné d'autres dépenses que le paiement des impôts de succession afférents. Ils ont été délivrés par l'exécuteur testamentaire.

L'héritage comportait pour la Société chimique :

1° La maison de J.-A. Le Bel, 250, rue Saint-Jacques, Paris (5°) :

2° Le domaine de Laugerie, aux Eyzies (Dordogne) ;

3° Une créance hypothécaire Maury de 50.000 francs ;

4° Les titres suivants :

	10.900 francs rente 3 0/0 perpétuel.
	10.500 francs rente 5 0/0 1920.
10	Actions Banque de France nominatif.
100	— Capital Suez nominatif.
20	— — — porteur.
2	Jouissance Suez.
370	Actions Mines de Lens.
450	— — Liévin.
22	— — — *B.* nominatif.
25	— — de Dourges.
172	— — de Maries.
100	— — de Vicoigne.
40	— Alais, Froges et Camargue.
250	Parts Mines Ambatobé.
250	Actions Synd. Lyonnais Madagascar
8	— Société Lehideux.
14	— Sté Indust. et financière de Lens.
3	— Coopérative charbonnière du 5°, nominatif.

Comme cela a été dit plus haut, la Société chimique est entrée en jouissance du legs à la date du 1er août, M. Freundler ayant déclaré n'avoir plus rien à demander jusqu'au 31 décembre 1931, car, antérieurement, il avait touché une part de revenus qu'il estimait équivaloir à ce que nous aurions dû lui donner du 1er août au 31 décembre 1931. Ce que la Société a convenu.

A partir du 1er août, nous nous sommes occupés de payer les droits de succession et les redevances dues à Me Blanchet, notaire, pour les soins apportés au règlement de cette succession. Cette opération n'a pu être effectuée qu'après l'envoi en possession en date du 7 août 1932.

A cet effet, vu les grandes dépréciations de la plupart des autres valeurs de l'héritage, nous avons vendu les deux titres de rente de 3 0/0 perpétuel et de 5 0/0 1920, qui, d'après les évaluations de Me Blanchet, devaient suffire à peu de chose près. La vente fut effectuée: pour le 3 0/0, au cours de 87,05, pour 9.000 francs de rente, au cours de 87,20 pour 1,900 francs de rente ; pour le 5 0/0 1920, au cours de 138,50 pour 10.000 francs de rente : au cours de 138,45 pour les 500 francs restants. Elle eut lieu le 21 septembre 1931 à des taux fort avantageux et fournit, déduction faite des courtages et impôts, 606.131 fr. 35 qui furent versés à Me Blanchet.

Les impôts payés au 4e bureau des successions furent de 538.515 fr. 50 (8 octobre 1932), mais il fallut encore verser sur la réclamation de l'enregistrement en Dordogne, 4.359 fr. 85 en plus, le contrôleur de cette région ayant estimé à 60.000 fr. le domaine

des Eyzies que nous avions évalué à 20.000, donnant comme raison qne c'était une des plus belles stations préhistoriques connues. Au total, 542.875 fr. 35.

Les frais chez le notaire ont été de 21.147 fr 10 ; ils ont été soldés an début de janvier 1932. Ils ne compteront pas sur l'exercice 1932. Il faut y ajouter 4.853 fr. 90 payé à Me de Forges, avoué, pour frais et honoraires d'envoi en possession, plus 163 fr. 45 pour acceptation bénéficiaire (soldés le 4 janvier 1932). Ces divers frais comprennent aussi de petits droits d'enregistrement, d'expéditions de rôle, de dépôts de pièce, certificats de propriétés, etc.

Antérieurement, nous avions réglé les autres dispositions du testament :

Le 2 octobre, nous avons liquidé les situations concernant M. Matout, M. Le Mao, la Société préhistorique et Mme Fretin.

M. Le Mao et la Société préhistorique ont reçu de Me Blanchet chacun les 5.000 francs qui leur étaient dûs.

A cette même date, M. Matout a reçu ses appointements d'août et de septembre et déclaré vouloir, à partir du 1er octobre, recevoir sa retraite de 2.000 francs par an.

Mme Fretin mère a eu également ce jour, confirmation qu'elle recevrait sa pension de 2.000 francs.

Donc, il y a 4.000 francs de rente à verser à ces deux légataires.

Le cas de Mme Vve Theroinne avait été liquidé du vivant de M. Le Bel.

L'ensemble des opérations effectuées par Me Blanchet s'est liquidé par la remise à M. Bouchonnet, le 22 janvier 1932, d'un chèque de 26.770 fr. 75, comprenant :

Intérêts. Act. Coopérative Charbonnière.	Fr.	18	
— Créance Maury.		1.398 60	1.416 60
Capital.		25.354 15	

D'autre part, au 31 décembre 1931, le compte de la succession Le Bel, chez Lehideux et Cie comportait un avoir de 10.639 francs qui est à considérer comme résultant des coupons du trimestre ; il y a exactement 10.562 fr. 39, plus 77 fr. 25 d'intérêts de dépôt, soit 10 639 fr. 64. La compensation résulte de diverses opérations portées sur le relevé trimestriel de la banque Lehideux. Le plus simple est de prendre le chiffre de 10.639 francs comme intérêts à porter en avoir au 1er janvier 1932.

De sorte que le compte du trésorier peut s'ouvrir au 1er janvier 1932 ainsi qu'il suit :

Capital :		Intérêts :	
Débit	Avoir	Débit	Avoir
—	25.354,15	—	12.055,60

A cette même date, notre avoir en valeurs se décompose ainsi, une action de Suez ayant été amortie :

A la Banque de France :

100 Actions Suez nom.
10 — Banque de France nom.
22 — Mines de Liévin *B* nom.

Chez MM. Lehideux et Cie.

19 Actions Suez.
3 Jouissance Suez.
370 Mines de Lens.
450 — Liévin.
25 — Dourges.
172 — Maries.
100 — Vicoigne.
40 Alais Froges et Camargue A.
250 Parts Mines Ambatobé.
250 Actions Synd. Lyonnais Madagascar.
8 — Soc. Lehideux.
14 Soc. Ind. et fin. de Lens « Finalens ».

Chez le Trésorier.

2 Coopérative Charbonnière du 5e.

Plus la créance Maury de 50.000 francs.

A l'heure actuelle, toutes les actions qui étaient au porteur sont, sans exception, nominatives. Une partie des opérations a été faite avant le 1er janvier, le reste postérieurement. Il en résultera pour le 1er trimestre 1932 une certaine imputation de dépenses à prendre sur le capital.

Sur le capital, nous aurons encore à prendre la somme nécessaire pour les réparations réclamées par M. Maury, pour le domaine de Laugerie.

Maintenant, il nous reste à attendre une époque favorable pour la conversion des titres ci-dessus en valeurs d'Etat. Il est à craindre que cette année nous n'atteignions pas les 84.000 francs nécessaires à l'exécution intégrale des intentions de M. Le Bel, mais il suffirait d'un relèvement assez modéré des cours pour assurer l'avenir, puisque pour avoir 84.000 francs de rente au taux raisonnable de 4 0/0, il nous faudrait placer un capital de 2.100.000 francs. Il faut évidemment un peu plus pour garantir l'entretien de nos propriétés immobilières.

Nous avons cru devoir faire transformer tout notre avoir en titres nominatifs de même nature que ceux dont nous avons hérité. Il en résultera de légers ennuis lors de la vente pour achats de rente, mais la Société peut attendre en toute sécurité le moment favorable.

Nous avons pour la succession deux comptes : Banque de France, 48, boulevard Raspail, n° 11.527 ; MM. Lehideux et Cie, 3, rue Drouot, n° 1837.

Fondation J. A. LE BEL

EXERCICE 1932

Budget prévisionnel de Dépenses

Impôts	10 000 »
Entretien de l'immeuble	6 000 »
Assurances (Incendie, Personnel, etc.)	1 000 »
Personnel : Préparateur	12 000 »
Garçon	13 200 »
Concierge	900 »
Chauffage	5 000 »
Electricité	3 500 »
Gaz	3 000 »
Eau de source	1 000 »
Laboratoires : Matériel	5 000 »
Produits chimiques	8 000 »
Abonnements aux périodiques, Frais de correspondance, etc.	4 000 »
Imprévu et divers	7 400 »
Total	80 000 »

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU 8 AVRIL 1932.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société : MM. LOTH WÖHLER, WA-PO-CHANG, VITTE et la STATION AGRONOMIQUE DE BORDEAUX, présentés à la dernière séance.

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. Jean CAYLA, 44, rue du Courreau, Montpellier, présenté par Mlle CAUQUIL et M. CRISTOL.

M. ROTBART, Chimiste diplomé de l'Université de Caen, 5, rue du Madrillet, Sotteville-lès-Rouen (Seine-Infre), présenté par MM. PALFRAY et SABETAY.

M. Eugène GAN, Chef du laboratoire de chimie de l'Institut pédagogique d'industrie, Moscou, U. R. S. S. : 2° Satchatiewsky percoulok, 3, Moscou, présenté par MM. N. ZELINSKI et M. RACOUSINE.

M. Pierre LÉRIS, Pharmacien, place de la Préfecture, à Montauban (Tarn-et-Garonne), présenté par MM. J. L. LÉRIS et FOURNEAU.

La Société Kodak-Pathé, 39, avenue Montaigne, Paris, présentée par M. Camille POULENC et M. FOURNEAU.

M. M. LESBRE, Docteur ès-sciences, 49, rue Monsieur-le-Prince, présenté par MM. G. URBAIN et P. JOB.

M. KRAVTZOFF, 29, rue de Penthièvre, présenté par MM. C. MATIGNON et Ch. MARIE.

UNION d'ELECTRICITÉ, 3, rue de Messine, Paris (8e), présenté par MM. FOURNEAU et PIED.

M. le PRÉSIDENT signale que la Société a reçu les trois premiers tomes du *traité de Chimie Minérale* publié sous la direction de M. Paul PASCAL, Masson, éditeur.

Tome I. — *Introduction. Air. Eau. Hydrogène. Oxygène. Ozone. Eau oxygénée. Halogènes*, par MM. J. BARBAUDY, P. BAUD, A. CHRÉTIEN, A. DAMIENS, A. DANSRTTE, J. GUÉRON, P. LAFFITTE, P. PASCAL, R. TROMBLOT, 1 vol. grand in-8°, 860 p., 1931.

Tome II. — *Soufre. Sélénium. Tellure. Industrie de l'acide sulfurique et de l'oléum*, par MM. P. BAUD, A. CONDUCHÉ, A. DAMIENS, P. GERMAIN, P. MONDAIN-MONVAL, P. PASCAL, 1 vol. grand in-8°, 594 p., 1932.

Tome III. — *Azote. Phosphore. Arsenic. Industries de l'azote*, par MM. P. Baud, R. Dubrisay, J. Lavaux, P. Pascal, 1 vol. grand in-8°, 788 p., 1932.

La Société a reçu également l'ouvrage suivant :

Contribution à l'étude de certains minéraux radioactifs et à leurs traitements industriels par M. A. Karl, thèse de Doctorat, Paris, 1932.

Sur l'enregistrement photographique des réactions chimiques.

M. P. Jolibois montre qu'au moyen d'un galvanomètre double on peut enregistrer un grand nombre de phénomènes chimiques sous forme d'une courbe photographique. Si on sait traduire par un courant électrique proportionnel à la grandeur que l'on enregistre, le phénomène à mesurer, le problème est résolu.

M. Jolibois a autrefois obtenu des courbes de pression en fonction de la température. La pression est traduite électriquement par la variation de résistance d'un fil de platine très fin qui plonge dans le mercure du manomètre et dont la longueur diminue proportionnellement à la pression. Il est facile de traduire cette variation de résistance sur un galvanomètre.

MM. Jolibois et Forestier appliquant cette méthode ont réalisé les mesures suivantes :

1° La quantité d'un réactif quelconque écoulé, en enregistrant la variation de pression d'air dans une burette spéciale;

2° La conductibilité électrique d'un électrolyte en évolution au moyen d'un agitateur spécial fondé sur la capillarité et la force centrifuge parcouru par un courant électrique sous une tension élevée.

3° Le p_H du milieu à étudier par l'agencement d'une électrode spéciale au calomel permettant un léger débit de la pile à hydrogène.

Les auteurs montrent un certain nombre de clichés correspondant à chacune de ces techniques nouvelles ; la variété des problèmes étudiés montre la généralité de ces méthodes.

Sur les analogies du carbone et du germanium.

M. A. Tchakirian montre sur de nombreux exemples que le germanium, dans ses composés, peut fonctionner tantôt comme anion, tantôt comme cation, et forme également des anions complexes où il joue le rôle d'atome central.

M. A. Tchakirian expose ensuite les rapports étroits d'homologie qui existent d'une part entre le chloroforme et le germanochloroforme, et d'autre part entre le gaz carbonique et le bioxyde de germanium. Le germanium étant électro-bivalent dans le germanochloroforme, l'auteur en conclut, avec M. G. Urbain, que le carbone a dans le chloroforme une électro-valence égale à 2 et une coordinence 3.

Réflexions sur les théories du valence.

Etant donné les analogies de l'acide formique et de l'hydroxyde de germanium bivalent, M. G. Urbain estime que l'acide formique peut être considéré comme un complexe d'oxyde de carbone et d'eau. Il montre, en s'appuyant sur la chimie des complexes, que dans ce corps le carbone doit vraisemblablement admettre l'électrovalence 2 et la coordinence 3. Les rapports bien connus que présente le chloroforme avec l'oxyde de carbone permettent de considérer, comme l'avait fait antérieurement Richter, le chloroforme comme un chlorhydrate de chlorure carboneux. L'application de la théorie coordinatrice conduit à admettre dans le chloroforme un carbone électro-divalent et une tricoordinence de ce carbone.

M. G. Urbain expose ensuite comment cette théorie peut être généralisée. Les détails seront donnés dans une note au *Bulletin*.

Rapporta annuels sur les progrès de la chimie.

Vol XXVII, 1930, édité par *The Chemical Society*, Burlington House, Piccadilly, London W, 1.

Le XXVIIe volume des *Rapports annuels sur les progrès de la Chimie* vient de paraître. Ces rapports sont faits par des hommes qui sont particulièrement qualifiés dans les branches diverses de la chimie ainsi qu'on peut s'en rendre compte par l'énumération suivante :

Chimie physique et chimie générale, C. N. Hinshelwood.
Chimie minérale, H. Basset.
Chimie organique :
— aliphatique, E. H. Farmer ;
— homocyciique, G. M. Bennett, A. W, Chapman ;
— hétérocyclique, S. G P. Plant.
Chimie analytique, B. A. Ellis, J. J. Fox.
Chimie biologique, A. C. Chibnall, J. Pryde.
Géochimie, A. F. Hallimond.
Radioactivité et phénomènes sub-atomiques (1929-30), A. S. Russell.
Conductivité (rapport spécial), Sir Harold B. Hartley, O. Gatty, W. A. Mac Farlane, D. M. Murray-Rust.

Le prix du volume est de 10 shillings 6 pence.
Il faut compter en plus 6 pence pour l'envoi.

SÉANCE DU 22 AVRIL 1932.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société : MM. J. CAYLA, ROTBART, E. GAN, P. LERIS, M. LESBRE, KRAVTZOFF, SOCIÉTÉ KODAK-PATHÉ, UNION D'ÉLECTRICITÉ.

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. André RIEGERT, ingénieur chimiste, 29, rue du Saint-Gothard, Strasbourg, Bas-Rhin; présenté par MM. NICLOUX et HACKSPILL.

MM. MONNET, Usine Rhône-Poulenc, à Saint-Fons (Rhône), et BARDIN, 31, avenue de la République, à Vénissieux (Rhône); présentés par MM. GRILLET et FOURNEAU.

M. TORU NAGASAWA, Imperial Industrial Research Institute, Dainicho, Nishiyodogawaku, Osaka, Japon ; présenté par MM. MATIGNON et PIED.

M. R. SOLÉO, ingénieur-chimiste, 23, rue de Vemars, Survilliers, (Seine-et-Oise) ; présenté par MM. SALAUZE et G. BROOKS.

M. Ch. CAPMAS, licencié ès sciences physiques, 17, rue Corbon, Paris, 15e ; présenté par Mme RAMART et Mlle AMAGAT.

Mlle Dinah BIQUARD, licenciée ès sciences physiques, 1, rue Saint-Laurent; présentée par Mme RAMART et M. F. SALMON-LEGAGNEUR.

L'AMERICAN CYANAMID COMPANY, 535 Fifth avenue, New-York; présenté par MM. MATIGNON et PIED.

M. P. JOLIBOIS dépose un « *Atlas de spectres d'arc du fer* » établi par MM. P. Montagne et R. Bossuet; Beaudoin, Paris, 1932.

La Société a reçu l'ouvrage suivant : *Lettres de Jac. Berzélius.* — Correspondance entre Berzélius et E. Mitscherlich (1819-1847), publiée par M. H. G. SÖDERBAUM, au nom de l'Académie royale des Sciences de Suède, Upsala, 1932, Almquist et Wiksells.

Trois plis cachetés ont été déposés par MM. BARANGER (8 avril 1932), J. CAMPARDOU (21 avril 1932) et G. PRUNIER (22 avril 1932) et inscrits respectivement sous les numéros 578, 580 et 581.

La Société a reçu également une note de M. Ch. FÉRY, transmise par M. H. COPAUX : *Mécanisme chimique de la sulfatation des deux plaques de l'accumulateur au plomb.*

Four électrique chauffant à 1200 degrés à petits éléments démontables.

M. F. Trombe, au nom de M. M. Billy et au sien, présente un four électrique à éléments chauffants facilement amovibles.

Le four se compose de deux flasques calorifuges contenant les éléments chauffants (demi-couronne de terre réfractaire supportant un enroulement de nichrome, soit sur une de ses faces, soit sur les deux); le montage électrique décrit permet le chauffage séparé de chaque élément.

Ce procédé de chauffage est envisagé pour d'autres genres de fours.

Absorption dans l'ultra-violet et réactivité chimique de quelques amines primaires.

M. Grunfeld expose ce qui suit :

Mme Ramart-Lucas a récemment indiqué que tous les termes d'une même série telle que $A.CH^2.CH^4.R$ ou $A.CH(CH^2.CH^2R)^2$ où le chromophore introduit une même couleur et par suite possède un même état interne, doivent avoir, en ce qui regarde le groupement chromophore, même réactivité s'exprimant par d'égales vitesses de réaction. M. Grunfeld a étudié les vitesses de réaction avec l'éther malonique et les spectres d'absorption dans l'alcool et dans l'hexane des amines primaires suivantes : *n*-amylamine, *n*-octylamine, *n*-dodécylamine, amino 4-heptane, cyclobexylamine et *o*-méthyl-cyclohexylamine.

Toutes les amines primaires possédant un carbone primaire au voisinage du groupe NH^2 ont la même vitesse de réaction et les mêmes courbes d'absorption; toutes les amines primaires ayant un C secondaire au voisinage de CH^2 ont entre elles la même vitesse de réaction et la même absorption. Vitesses et spectres sont différents d'un groupe à l'autre.

Absorption dans l'ultra-violet de stéréoisomères racémiques et inactifs par nature.

Mme Ramart, en son nom et en celui de Mlle Biquard, expose ce qui suit :

Le fait seul que les acides maléique et fumarique ont une « couleur » différente montre que l'influence mutuelle des chromophores dépend de leur distance réelle, de leur orientation, et que la liaison éthylénique n'est pas responsable de cette différence de « couleur ».

On pouvait par suite prévoir que les deux isomères (deux racémiques ou un racémique et un inactif par nature suivant les cas) obtenus en fixant un élément ou un radical sur chacun des atomes de carbone doublement liés de deux isomères cis et trans, auraient aussi des absorptions différentes.

Cette prévision ne paraît pas avoir jusqu'ici été énoncée et deux

cas seulement ont été étudiés (sans considérations théoriques) : le couple des acides tartriques racém. et inac. pour lesquels Stewart et Byk trouvent des différences de couleur et le couple des acides dibenzoylsucciniques, qui, d'après W. N. Hartley, ont la même absorption.

En conformité avec les idées précédentes, nous avons trouvé des différences de « couleur » pour cinq couples de stéréoisomères : 1° les acides diphényisucciniques racém. et inac.; 2° les éthers des acides précédents; 3° les diphényl-2.3-butanediols-2.3 (isomères α et β) fondant respectivement à 118° et 124°; 4° les diphényl-1.2-diméthyl-1.2-époxyéthanes fondant à 106° et 53° ; 5° les deux anisyl-1-phényl-2-butanediols-1.2 fondant à 94 et 113°.

Sur un phénomène de chimie capillaire.

M. René Dubrisay expose ce qui suit :

Gibbs, puis J.J. Thomson, ont établi par des considérations de pure thermodynamique que la composition d'une solution n'est pas la même à la surface libre et dans la masse du liquide. Si le corps dissous abaisse la tension superficielle du solvant, la concentration en le corps dissous est plus grande à la surface ; elle est plus faible dans le cas contraire. Cette prévision théorique a été vérifiée par divers auteurs (Miss Benson, Donnan, Lewis, Bancelin, etc.).

M. Dubrisay a pensé qu'il était possible d'aller plus loin, et que, si on considérait une solution de plusieurs corps différents, la surface libre devrait être spécialement enrichie en le corps le plus actif au point de vue capillaire. Cette prévision a été pleinement vérifiée. En particulier, à la température ordinaire, l'oléate de sodium abaisse la tension capillaire de l'eau plus que le laurate. En faisant mousser une solution contenant de l'oléate et du laurate de sodium à la concentration de 0,1 0/0, on constate que le mélange d'acide gras extrait des mousses contient d'après les indices d'iode 60 0/0 d'acide oléique alors que le mélange extrait du liquide de queue n'en coutient que 19 0/0. Des résultats analogues ont été obtenus avec les mélanges de laurate et de stéarate.

M. René Dubrisay poursuit ces recherches : il a en particulier, en collaboration avec M. René Arditti, cherché à appliquer le principe énoncé à la purification d'un acide oléique commercial. Il est ainsi parvenu à extraire un produit donnant 83 comme indice d'iode alors que l'indice primitif était 71.

Société chimique de France. — Section de Montpellier

SÉANCE DU 17 MARS 1932.

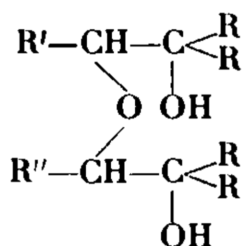
Présidence de M. MOUSSERON.

Sur le dosage permanganimétrique du molybdène.

Divers auteurs ayant étudié la réduction des molybdates par le zinc en milieu acide, sont arrivés à des degrés de réduction assez différents. A la suite d'une étude chimique systématique, MM. E. CARRIÈRE et R. LAUTIÉ ont déterminé les conditions nécessaires pour toujours obtenir le même degré de réduction correspondant au sesquioxyde de molybdène. Un mémoire détaillé paraîtra sous peu dans ce bulletin.

Obtention de glycols à fonction éther-oxyde.

MM. GODCHOT et IMBERT ont généralisé le mode d'obtention des glycols à fonction éther-oxyde de formule générale :



déjà utilisé par l'un d'eux (*C. R.*, t. **184**, p. 820 ; 1927). Ce procédé consiste à faire réagir RMgX sur les éthers-sels de l'acide diglycolique et de ses homologues.

L'action de CH^3MgI, de C^6H^5MgBr sur le méthyldiglycolate d'éthyle, de CH^3MgI sur le phényldiglycolate d'éthyle, de CH^3MgI et de C^6H^5MgBr sur le dilactylate d'éthyle, leur a fourni successivement les diols attendus ; avec le dernier éther-sel (mélange des deux variétés $d + l$ et i), il a été obtenu les deux glycols $d + l$ et i.

L'étude de ces nouveaux composés est poursuivie.

Sur le dédoublement du 2-aminocyclohexanol.

MM. GODCHOT et MOUSSERON ont réalisé le dédoublement en ses antipodes optiques du 2-aminocyclohexanol $d + l$ (F. 66°) obtenu la première fois par Brunei, par action de l'ammoniaque à 120° sur l'époxycyclohexane. Il est probable que ce corps est l'isomère *trans*, l'isomère *cis* étaut du reste également dédoublable.

Après de nombreux essais, les auteurs ont reconnu que le tartrate d de cette base (F. 152-153°, $\alpha_D = +17°,25$), en solution dans l'alcool à 80°, se scindait en deux tartrates d : l'un, se déposant le premier, correspondant au 2-aminocyclohexanol l (F. 177-178°,

$\alpha_D = -2°,73$), et l'autre, plus soluble, dérivant de la base *d* (F. 170°-171°, $\alpha_D = +31°,2$). Avec l'acide tartrique gauche, on obtient de même le tartrate *l* du 2-aminocyclohexanol *d* (F. 177-173°, $\alpha_D = +2°,77$), ainsi que le tartrate *l* de l'amine *l* (F. 170-171°, $\alpha_D = -31°,2$).

Par traitement des tartrates, il a été isolé les deux chlorhydrates actifs (F. 147-148°, $\alpha_D = \pm 31°,60$) desquels on a extraits les énantiomorphes du 2-aminocyclohexanol (F. 83-84°. $\alpha_D = \pm 40°,2$).

Un Mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

Sur un nouveau cas d'inversion de Walden.

MM. Godchot et Mousseron annoncent qu'ils ont pu réaliser intégralement *l'inversion de Walden* sur le 2-amino-cyclohexanol gauche obtenu par eux précédemment.

En effet, cette base ($\alpha_D = -40°,2$), traitée sous forme de chlorhydrate ($\alpha_D = -31°,60$) par Cl^5P en milieu chloroformique, fournit la 2-chlorocyclohexylamine active (Eb_{15} : 83°, $\alpha_D = +48°,26$), celle-ci, soumise à l'action simultanée de NO^3Ag, et de CO^3Na^2, fournit un 2-amino-cyclohexanol dont le chlorhydrate (F. 146-147°, $\alpha_D = +31°,20$) est identique en tous points au chlorhydrate du 2-aminocyclohexanol *d* signalé plus haut.

L'inversion, qui peut se représenter par le schéma suivant : 2-aminocyclohexanol *l* $\xrightarrow{Cl^5P}$ 2-chlorocyclohexylamine *d* $\xrightarrow{OAg^2}$ 2-amino-cyclohexanol *d*, est donc totale ; ce phénomène si souvent observé en série acyclique, n'a pas été signalé fréquemment en série cyclanique.

Sur un cas de dédoublement spontané d'un racémique.

MM. Godchot et Vièles signalent que dans leurs recherches sur les acides dilactyliques et leurs dérivés ils viennent de trouver un exemple très net de dédoublement spontané d'un racémique.

La dilactylamide (*d* + *l*) $O<\begin{matrix} CH^3.CH.CONH^2 \\ CH^3.CH.CONH^2 \end{matrix}$ (F. 183°) se scinde en solution aqueuse et à des températures voisines de la température ordinaire, en ses antipodes optique (F. 206-207°, $[\alpha_D] = \pm 75°,6$). Les cristaux actifs (dont l'étude cristallographique se poursuivra) sont triés à la pince et la séparation est suivie au polarimètre. Ce dédoublement spontané, outre l'intérêt qu'il présente étant donné le petit nombre d'exemples de ce genre connus, constitue une méthode simple pour obtenir, par saponification des amides actives, les acides dilactyliques actifs (F. 89° $[\alpha_D] = \pm 114°$) inconnus jusqu'ici et dont l'étude est en cours.

Sur la teneur en zinc de quelques champignons.

MM. Mousseron et Fauroux ont étudié la variation de la teneur en zinc de diverses espèces de Cryptogames, et ont cherché s'il n'existerait pas une relation entre le taux de zinc et le pouvoir hémolytique.

Les expériences faites jusqu'à ce jour leur ont permis d'établir le tableau suivant :

	Pouvoir hémolytique	Mg. Zn 0/0 de subst. sèche
Hydnum vitum	—	69
Hydnum imbricatum	.	67
Lactarius déliciosus	-	76
Clavaria aurea	--	41
Boletus edulis	--	74
Russula emetica	.	211
Pleurotus olearius	.	279
Tricholoma sulfureum	.	124
Amanita muscaria	.	167
Helvella crispa	.	262

Le taux de zinc apparaît donc nettement supérieur pour les types à hémolysine, alors que les Champignons non hémolytiques possédent une quantité moindre de ce métal. De nouvelles recherches sont en cours pour examiner si les proportions de zinc sont en relation avec le pouvoir nucléolytique, comme Delezenne l'a déjà montré pour les venins.

Comparaison de l'efficacité des diverses colonnes rectificatrices employées dans les laboratoires.

M. JAULMES indique que la meilleure méthode consiste à envoyer dans la colonne un mélange de vapeurs d'eau et d'acide acétique, environ $n/10$, et à comparer les courbes donnant les variations de la composition de la vapeur exprimées par le rapport x_2/x_1 en fonction de t, taux de condensation ou rapport entre la masse de vapeur condensée à la masse totale de vapeur envoyée dans la colonne, x_1 et x_2 étant respectivement les titres de l'acide dans la vapeur à l'entrée et à la sortie de la colonne. En appelant K le rapport constant déjà défini par l'auteur (ce *Bull.*, t. **47**, p. 134; 1930) le calcul montre que l'on devrait avoir dans le cas de la condens. brutale $x_2/x_1 = 1$, dans le cas de la condens. statique (vapeur résiduelle en équilibre avec le liquide condensé) $\frac{x_2}{x_1} = \frac{K}{K + (1 - K)t}$, dans le cas de la condensation simple (1er mode de M. GAY, *Chimie et Indust*, t. **1**, p. 157; 1920) $x_2/x_1 = (1 - t)^{\frac{1}{K} - 1}$, dans le cas d'une colonne infiniment longue (2e mode de M. GAY) $\frac{x_2}{x_1} = \frac{1 - t/K}{1 - t}$. Classement obtenu (efficacité croissante) : colonne à 32 pointes refroidie par eau, colonne cylindrique et colonne à 32 pointes refroidie par air. Colonne à 100 pointes et colonne Le Bel (5 boules), colonne à 280 pointes et colonne Robert, colonne de perles de verre de 45 cm. de haut. colonne Robert surmontée de la colonne à 280 pointes (3 m. de haut). Pour une petite colonne il y a un réel avantage à opérer lentement (à condensation identique), tandis que pour une colonne compliquée (Robert) l'efficacité est à peu près indépendante du temps.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 41. — Contribution à l'étude du trinitrobenzaldéhyde et de ses dérivés. Une nouvelle et commode méthode de préparation du 2.4.6-trinitrobenzène; par Stefan SECAREANU.

(5.11.1931.)

1. On démontre avec de nouveaux faits que la réaction de la trinitrobenzylidène-aniline avec l'aniline donne la N-(anilino 2-dinitro-4.6-benzylidène)-aniline où un groupement nitro en ortho est remplacé par un reste aniline.

2. La condensation du trinitrobenzaldéhyde avec les amines dans l'acide acétique à froid conduit rapidement aux bases de Schiff avec un rendement sensiblement quantitatif.

3. Sous l'influence des alcalis alcooliques, de préférence l'ammoniaque, le trinitrobenzaldéhyde se transforme facilement en trinitrobenzene symétrique.

Ce fait singulier est conforme à la théorie récente de Dan Radulescu et Alexa concernant le groupement nitro.

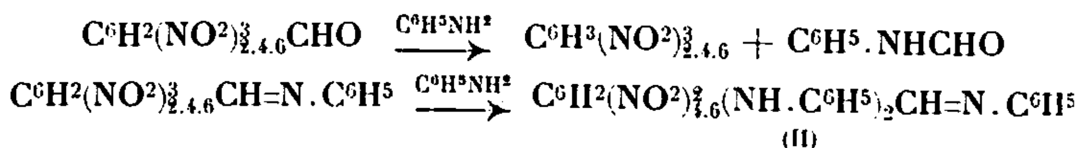
Dans un travail antérieur (1), j'ai montré que le 2.4.-6-trinitrobenzaldéhyde peut être préparé facilement, en condensant le trinitrotoluène avec la *p*-nitrosodiméthylaniline, en présence de pyridine et j'ai déterminé les conditions nécessaires d'une condensation quantitative. De cette manière on obtient le dérivé azométhinique à l'état si pur, qu'il suffit de le traiter simplement par l'acide chlorhydrique concentré pour que l'hydrolyse soit nette et tout à fait complète. Purifié du benzène l'aldéhyde ainsi obtenu fond à 119°.

Cette synthèse, en opposition avec le procédé de Sachs (2), qui conduit à des rendements beaucoup plus faibles, constitue le moyen le plus sûr pour obtenir le 2.4.6-trinitrobenzaldéhyde, dont les curieuses propriétés sont, sans doute, la conséquence de l'accumulation des trois groupements nitro sur un même noyau benzénique. Cette accumulation imprime au carbonyle voisin une surprenante mobilité, fait expérimental absolument inconnu dans la littérature.

J'ai étudié d'autre part, la condensation directe du trinitrobenzaldéhyde avec l'aniline, sans dissolvant. Sachs a indiqué déjà cette méthode pour obtenir la trinitrobenzalaniline $C^6H^2(NO^2)^3_{2.4.6}$ $CH{=}N.C^6H^5$. Peu après il modifia pourtant le procédé en employant une solution alcoolique d'aldéhyde et d'aniline. D'après cet auteur les résultats auraient été les mêmes. Or, j'ai montré que les choses ne se passent pas exactement ainsi et qu'en réalité les réactions sont un peu plus compliquées.

(1) Secareanu, *D. ch. G.*, 1931, t. **64**, p. 837.
(2) Sachs et Everding *D. ch. G.,* 1903, t. **36**, p. 939; et 1906, t. **39**, p. 2671,

Dans le premier cas, il se forme, il est vrai, la base de Schiff correspondante, mais plutôt comme un produit intermédiaire. Ce qu'on obtient par cette voie, ce sont, en échange. les produits de transformation de cette base. Les corps résultant dérivent du trinitrobenzaldéhyde et de la trinitrobenzalaniline, qui, sous l'action de l'aniline en excès, donnent naissance au trinitrobenzène symétrique et à la N-(anilino-2-dinitro-4.6-benzylidène)-aniline $C^6H^2(NO^2)^2_{4.6}(NH.C^6H^5)_2.CH{=}N.C^6H^5$ conformément aux schémas :



$$C^6H^2(NO^2)^3_{2.4.6}CHO \xrightarrow{C^6H^5NH^2} C^6H^3(NO^2)^3_{2.4.6} + C^6H^5.NHCHO$$

$$C^6H^2(NO^2)^3_{2.4.6}CH{=}N.C^6H^5 \xrightarrow{C^6H^5NH^2} \underset{(II)}{C^6H^2(NO^2)^2_{4.6}(NH.C^6H^5)_2CH{=}N.C^6H^5}$$

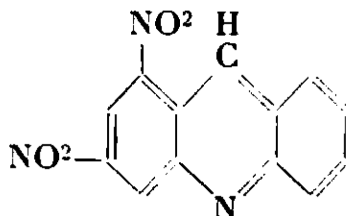
Je n'ai pourtant pas réussi à isoler la formylaniline, d'aucune manière. Je suis donc contraint de le signaler sous la réserve imposée par les faits expérimentaux.

Pour revenir à la méthode de Sachs, dont il a été question plus haut, il faut remarquer que la base de Schiff peut être isolée pratiquement en employant la méthode modifiée de Sachs; mais aussi dans ce cas, le corps obtenu est tellement souillé par le dérivé II que même l'auteur ne l'a jamais connu à l'état pur, tant il est difficile de s'en débarrasser.

Le but du présent travail est d'élargir le champ expérimental déjà ouvert. J'apporterai de nouvelles observations concernant un problème intéressant, qui a échappé pourtant aux recherches pendant bien des années. De l'exposition de ces nouveaux faits, on pourra mieux vérifier non seulement le mécanisme des réactions, tant qu'il a été possible de l'éclaircir jusqu'à présent, mais surtout la théorie générale dont je me suis servi, pour expliquer l'anormale mobilité des groupements nitro et carbonyle, appartenant au trinitrobenzaldéhyde.

De plus, j'indiquerai une méthode simple pour obtenir les bases de Schiff correspondant au trinitrobenzaldéhyde et aux amines aromatiques. On peut d'ailleurs l'appliquer aussi bien au dinitrobenzaldéhyde et avec la plus grande probabilité, encore dans d'autres cas analogues.

En ce qui concerne la constitution de la N-(anilino-2-dinitro-4.6-benzal)-aniline (II), elle ressort comme une conséquence naturelle du fait déjà mentionné, que sous l'action des acides et spécialement de l'acide acétique, le corps se transforme quantitativement, par une réaction facile et presque instantanée en 1.3-dinitroacridine :



Il est aisé pourtant de vérifier cette constitution par un autre moyen, car en traitant la substance par la phénylhydrazine, elle

fournit l'hydrazone correspondante (F. 227°), ce qui montre qu'il s'agit réellement d'une base de Schiff. Ces bases, comme on le sait, se transforment facilement sous l'action directe des hydrazines en hydrazones. D'autre part, enfin, j'ai montré que le dérivé (II) s'obtient aussi par l'action de l'aniline sur la trinitrobenzylidèneaniline, Toutes ces données expérimentales se corroborent réciproquement et ne laissent plus subsister aucun doute sur la constitution proposée. Aussi la substance $[2C^6H^3(NO^2)^3]$, $C^6H^5.NH.C^6H^2(NO^2)^2.CH=N.C^6H^5$. (F. 110°), qu'on isole d'abord dans la condensation directe de l'aniline avec le trinitrobenzaldéhyde, donne la même hydrazone, ce qui prouve qu'il s'agit bien d'un complexe labile, scindable dans ces conditions.

Quant à la préparation des bases de Schiff, j'ai prouvé qu'on peut remplacer la méthode de Sachs, qui présente quelques inconvénients, en condensant le trinitrobenzaldéhyde avec les amines dans l'acide acétique *à froid*. De cette manière on obtient les produits de la réaction toujours à l'état pur, en quelques minutes et avec un rendement presque quantitatif.

On prépare ainsi les corps suivants (3) : Trinitrobenzalaniline, trinitrobenzal-*p*-bromo-aniline, trinitrobenzal-*m*-nitroaniline, trinitrobenzal-paratoluidine, trinitrobenzal-2-bromo-paratoluidine, trinitrobenzal-β-naphtyl-amine et la dinitrobenzalaniline. Ces bases, comme on le verra dans un travail qui suivra sous peu, ont un comportement chimique spécial et méritent une attention particulière.

Il reste encore à montrer que la théorie qui m'a servi de base pour expliquer l'élimination facile du carbonyle du trinitrobenzaldéhyde, est aussi capable de prévoir le phénomène vraiment remarquable, dont il sera question dans ce qui suit.

Mais rappelons d'abord les points essentiels de la « Théorie de l'électrométrie du groupement nitro et de la polarité alternante dans le noyau benzénique » développée par Dan Radulescu et V. Alexa (4), tant elle intéresse le cas présent.

D'après les auteurs, le groupement nitro est susceptible d'exister sous deux formes électroniques isomères :

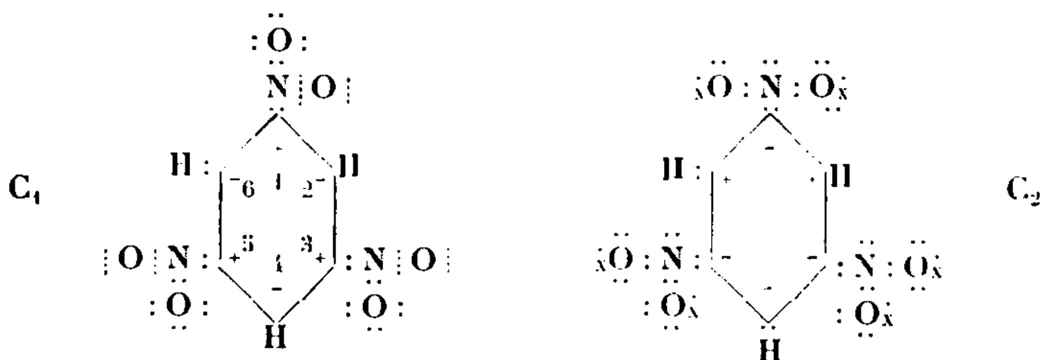


x, signifiant une molécule d'un corps, qui doit remplir certaines conditions de polarité. La première est incolore et douée d'une faible polarité positive, tandis que la deuxième forme est intensivement colorée et possède une polarité fortement négative.

Considérons maintenant le trinitrobenzène. Il peut exister sous les deux formes électromères:

(3) Voir aussi *C.*, 1921, t. 1, p. 895.

(4) Dan Radulescu et V. Alexa, *Z. physikal. Chem.* (8), p. 382-402 : Beiträge ur Struktur der Absorbtionsresonatoren der Organischen Verbindungen.



On peut faire sur ces deux formes les prévisions suivantes, qui sont d'ailleurs facilement contrôlables par l'expérience :

Par suite du fait que les atomes d'azote des groupements nitro ont une polarité positive dans la forme incolore C_1, tous les atomes de carbone sont polarisés de la manière suivante : les atomes 2, 4 et 6 ont une polarité négative faible et les 1,3, 5 une polarité positive très peu accentuée.

Dans le cas de la forme colorée C_2 il se passe un phénomène inverse, les atomes d'azote, négatifs, induisent dans les positions correspondantes une forte polarité négative, tandis que les positions 2, 4 et 6 deviennent intensivement positives. li en résulte que, dans cette dernière forme les atomes d'hydrogène aussi bien que les groupements nitro seront disloqués et marqueront une mobilité très accentuée.

Comme agents qui favorisent l'apparition de la forme colorée et qui la rendent stable par la formation des complexes, seules peuvent agir les substances dont l'atome central a une polarité négative, parce que l'octet de l'atome d'oxygène du groupement nitro manque d'électrons.

De tels générateurs de complexes sont les dérivés de l'ammoniaque (amines) et de l'eau (alcoolates, phénolates, etc.).

Si, à la place des atomes d'hydrogène, ou substitue des groupes à polarité négative (p. ex. un méthyle) la formation de l'électromère coloré et implicitement du complexe sera empêchée. Au contraire, si dans les mêmes positions on fait entrer des fonctions douées de polarité positive (p. ex. carboxyle, carbonyle) la forme C_2 en sera très favorisée; mais par ce fait ces fonctions et les groupes nitro acquerront une mobilité si grande que, dans certaines conditions, elles peuvent être même éliminées.

C'est là, d'après cette théorie l'explication des curieux phénomènes témoignés par le trinitrobenzaldéhyde, qui se transforme sous l'action de l'aniline en trinitrobenzène.

Après avoir exposé les postulats théoriques qui ont été jusqu'à présent confirmés de près par l'expérience, se posait naturellement la question de savoir si en employant l'ammoniaque, la substance se transforme aussi en trinitrobenzène, comme cela se passe avec l'aniline. Si les considérations ci-dessus sont justes, cette réaction doit aussi avoir lieu.

Or, l'expérience confirme pleinement cette prévision.

En traitant le trinitrobenzaldéhyde par l'ammoniaque aqueux, la

substance se transforme, même à froid, en trinitrobenzène avec dégagement de chaleur. Pratiquement, afin d'empêcher que le trinitrobenzène obtenu soit attaqué par l'action ultérieure de la base, il convient de diluer la solution par l'alcool. Le trinitrobenzène se dépose en quelques instants et à l'état pur (F. 122°). Le rendement est quantitatif, ce qui montre que le processus est extrêmement net.

La même réaction se produit si on remplace l'ammoniaque par l'hydrate de sodium, néanmoins le procédé devient peu convenable à cause du fait que le trinitrobenzène est partiellement résinilié sous l'action de la soude alcoolique.

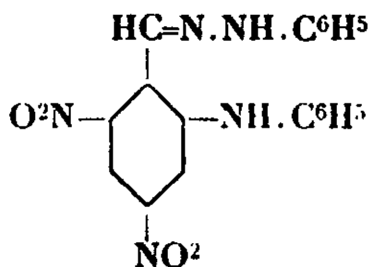
Il est à remarquer qu'en employant l'ammoniaque, tout comme dans le cas de l'aniline, je n'ai pas réussi à déterminer la forme sous laquelle est éliminé le carbonyle. En évaporant la solution mère à sec et à froid, on recueille seulement des résidus amorphes, impurifiables. J'y ai donc renoncé, dans l'espoir qu'en étudiant la même réaction dans la série des amines aliphatiques simples je pourrais éclaircir ce côté, pour le moment, resté encore obscur. Les travaux sont déjà en cours.

La transformation du trinitrobenzaldéhyde en trinitrobenzène, qui était jusqu'à présent une substance très incommode à préparer, est sans doute la meilleure méthode de synthèse de ce dernier. Ce procédé est d'autant plus aisé aujourd'hui, que le trinitrobenzaldéhyde s'obtient avec un excellent rendement et en quelques heures, à l'aide de la condensation du trinitrotoluène et de la *p*-nitroso-diméthylaniline dans la pyridine.

Partie expérimentale.

N-(anilino-2-dinitro-4.6-benzaldéhyde)-phénylhydrazone

$C^{19}H^{15}O^4N^5$.



On met 0gr,8 de N-(anilino-2-dinitro-4.6-benzylidène)-aniline en suspension dans 10 cm³ d'acide acétique glacial et on ajoute un petit excès de phénylhydrazine après quoi on chauffe pendant quelques minutes afin que la solution devienne claire. En laissant refroidir, des cristaux rouge bordeaux se déposent bientôt, qu'on filtre après quelques heures. Rt : 0gr,6. On fait bouillir la masse ainsi obtenue avec du benzène pour enlever les restes de substance initiale, qui peuvent encore subsister et on fait cristalliser dans l'alcool. (F. 227).

Analyse. — Subst., 0gr,00811 ; N^2 humide, 1cm³,35 à 22 et 732 mm. — Trouvé : N 0/0, 18,9. — Subst., 0gr,00970 ; CO^2, 0gr,01326 ; H^2O 0gr,00250. — Trouvé : C 0/0, 60,57 ; H 0/0, 4,65. — Calculé pour $C^{19}H^{15}O^4N^5$: C 0/0, 60,50 ; H 0/0, 4,01 ; N 0/0, 18,58.

En procédant de la même manière, le produit ($2C^6H^3(NO^2)^3$), N-anilino-2-dinitro-4.6-benzylidène-aniline, fournit l'hydrazone ci-dessus.

2.4.6-Trinitrobenzylidèneaniline : $C^{13}H^8O^6N^4$



$(NO^2)^3C^6H^2\text{-}CH{=}N\text{-}C^6H^5$.

On dissout à chaud 3 gr. de trinitrobenzaldéhyde dans 30 cm³ d'acide acétique glacial, on refroidit la solution et on ajoute en agitant 6 cm³ d'aniline. La base de Schiff qui se dépose bientôt peut être filtrée après 1/2 heure. Rendement 1,2 gr. Cristallisée une fois dans l'alcool, la substance devient pure. F. 170-171°. En diluant la solution mère avec de l'eau on obtient encore $0^{gr},4$ de la même substance, ce qui prouve que le processus est quantitatif.

Analyse. — Subst., $0^{gr},01002$; CO^2, $0^{gr},01820$; H^2O, $0^{gr},00241$. — Trouvé : C 0/0, 49,53; H 0/0, 2,67. — Calculé pour $C^{13}H^8O^6N^4$: C 0/0, 49,37, H 0/0, 2,53.

La substance est facilement hydrolysable par l'acide chlorhydrique à chaud.

2.4.6-Trinitrobenzylidène-β-naphtylamine : $C^{17}H^{10}O^6N^4$.

On la prépare par un procédé tout à fait analogue. Rendement presque quantitatif. Purifiée du benzène elle fond à 206-207°, avec explosion.

Analyse. — Subst., $0^{gr},01027$; CO^2, $0^{gr},02097$; H^2O, $0^{gr},00264$. — Trouvé : C 0/0, 55,68; H 0/0, 2,86. — Calculé pour $C^{17}H^{10}O^6N^4$: C 0/0 55,74; H 0/0, 2,73.

On obtient de la même manière les bases de Schiff suivantes :
2.4.6-trinitrobenzal-m-nitroaniline. F. 161-162° (de l'alcool).
2.4.6-trinitrobenzal-4-bromaniline. F. 184° (de l'alcool).
2.4.6-trinitrobenzal-para-toluidine. F. 177-178° (de l'alcool).
2.4.6-trinitrobenzal-2-bromo-para-toluidine. F. 209° (du benzène).
2.4-dinitrobenzalaniline. F. 133° (de l'alcool).
Tous ces corps sont scindables à chaud par l'acide chlorhydrique dans l'alcool. Les rendements sont presque théoriques sauf pour la trinitrobenzal-*m*-nitroaniline où il est un peu moindre. D'ailleurs la formation de cette substance est plus lente et le produit se dépose et peut être filtré seulement après 12 heures. Quant aux autres on les obtient en quelques minutes et à l'état assez pur.

Transformation du trinitrobenzaldéhyde en trinitrobenzène.

On commence par dissoudre, en chauffant, le trinitrobenzaldéhyde (3 gr.) dans l'alcool (30 cm³) et on ajoute à la solution claire et chaude de l'ammoniaque concentré (1 cm³); on agite et on refroidit aussitôt. Il se sépare peu après une masse de cristaux aciculaires, qu'on recueille sur un filtre. Rendement : $1^{gr},8$. La substance ainsi obtenue est du trinitrobenzène pur (F. 122°). De la solution mère on peut extraire en ajoutant 3 à 4 fois son volume d'eau, encore $0^{gr},6$ de trinitrobenzène, de sorte que le rendement devient quantitatif.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 42. — Recherches sur le mécanisme de la réaction de condensation de l'anhydride phtalique et de la glycérine (1); par J. SAVARD et S. DINER.

(7.11.1931.)

Les vitesses de réaction de mélanges variés de glycérine et d'anhydride phtalique ont été déterminées par des mesures d'indice d'acide. Temp. de réaction : 160°. Durée : 60 à 400 heures. L'étude des courbes de réaction (éthérification) montre :

1° Que la glycérine réagit tout d'abord très rapidement (techniquement parlant : immédiatement) sur l'anhydride phtalique pour donner : $COOH.C^6H^4.COO.CH^2.CHOH.CH^2COO.C^6H^4.COOH$.

2° Le phtalate biacide formé réagit ensuite sur la glycérine en excès. Réaction bimoléculaire; c^{te} de vitesse = 0,04.

3° Le phtalate biacide formé, si aucun réactif n'est en excès, subit une éthérification interne. Réaction monomoléculaire; c^{te} de vitesse : 0,008.

4° S'il y a excès d'anhydride phtalique, ce dernier réagit sur le phtalate biacide (réaction bimoléculaire) avec une constante de vitesse égale à 3,27. Conclusion. Les 3 constantes ainsi déterminées permettent de prévoir le développement de toute réaction d'anhydride phtalique sur glycérine, quelles que soient les proportions de réactifs. Ces constantes ne sont valables que pour les 50 premières heures de cuisson.

La condensation de l'anhydride phtalique et de la glycérine bien qu'ayant donné lieu à d'innombrables brevets n'avait pas encore été étudiée de manière approfondie dans le but de déterminer son mécanisme.

La littérature des brevets fait preuve d'un empirisme absolu que l'on pourrait exactement caractériser ainsi :

On cuit des produits quelconques, en proportions quelconques, pendant un temps quelconque, à des températures quelconques et on obtient des produits quelconques susceptibles d'emploi comme résines synthétiques.

Les seuls travaux cherchant à ordonner une question aussi complexe sont à notre connaissance ceux de : R. H. Kienle et Hovey, de H. Warren et A. E. Bevan, et de Hönel.

Kienle et Hovey (2) ont montré que la réaction est une réaction d'éthérification; que sa vitesse, très grande pendant la première minute, s'abaisse ensuite brusquement; enfin que la proportion de l'éthérification au bout de 20 secondes est voisine de 50 0/0.

La réaction n'a pas été suivie entre 0 et 20 secondes.

Le point où la courbe d'éthérification devrait couper l'axe des ordonnées n'est donc pas expérimentalement déterminé.

Warren et Bevan (3) ont tracé les courbes d'éthérification, mais se sont jusqu'à présent attachés, dans leur interprétation, à établir une correspondance entre les différentes courbes et les propriétés techniques des résines obtenues.

(1) Ce mémoire est le développement d'une communication faite à la Société chimique le 24 avril 1931.

(2) KIENLE et HOVEY, *Am. Chem. Soc.*, 1929, t. **52**, p. 509.

(3) WARREN et BEVAN, *British Plastics*, 1931, p. 387.

Hönel (4) a montré que la glycérine et l'anhydride phtalique réagissent, en première phase, pour donner des phtalates acides de glycérine.

L'étude dont nous communiquons aujourd'hui les résultats fut entamée en mars 1930.

Nous avons résolu d'étudier systématiquement la réaction de l'anhydride phtalique sur la glycérine, non pas en vue de déterminer les propriétés techniques des résines obtenues, mais l'ordre physico-chimique et les phases de cette réaction.

Nous avons pensé que les variations d'indice d'acide d'un mélange quelconque d'anhydride phtalique et de glycérine, au fur et à mesure de la réaction, constitueraient une mesure de sa vitesse.

Etant donné un mélange d'1 mol. d'anhydride phtalique et d'une quantité quelconque de glycérine, dont l'indice d'acide serait I (indice calculé à partir de l'anhydride phtalique auquel correspond, par molécule, 2 molécules de potasse) et si, au bout d'un temps t de chauffage, l'indice d'acide du mélange réactionnel est i (exprimé en mgr. de potasse par gr.) nous dirons que la proportion d'anhydride phtalique déjà combinée est : $1 - \frac{i}{I}$. La vitesse de la réaction à l'instant t, sera : $\frac{dx}{dt} = \frac{d\left(1 - \frac{i}{I}\right)}{dt}$.

Nous avons donc commencé par tracer les courbes d'éthérification de la glycérine en fonction du temps ; la température fut arbitrairement fixée à 160°.

Les mélanges suivants d'anhydride phtalique et de glycérine ont été étudiés.

TABLEAU I.

Mélanges N°	Anhydride phtalique	Glycérine	I. A. du mélange primitif
1	1 Mol.	2 Mol.	337
2	1	1.665	371
3	1	1.335	414
4	1	1.	467
5	1	0.8	503
6	1	0.67	538
7	1	0.57	557
8	1	0.5	578
9	1	0.336	626

L'anhydride phtalique et la glycérine étaient introduits dans un ballon portant un réfrigérant à reflux et chauffé au bain d'huile : des prélèvements étaient opérés toutes les heures et l'indice d'acide mesuré.

La variation de cet indice a été suivie jusqu'à ce qu'il demeurât sensiblement constant (fin de réaction), ce qui nécessitait une durée de chauffage atteignant parfois près de 400 heures.

Les cuissons étaient toujours répétées trois ou quatre fois et il était chaque fois prélevé trois ou quatre échantillons pour la mesure de l'acidité.

(4) Hönel, *Kunstoffe*, 1931, p. 76.

Une cause d'erreur réside, au début de la réaction, dans la durée de fusion de la totalité de l'anhydride phtalique.

Cette cause d'erreur ne peut être évitée, car si l'anhydride phtalique est chauffé en l absence de glycérine, il ne fond pas, mais se sublime.

Une autre cause d'erreur, pendant la première demi-heure de chauffage est le manque d'homogénéité du produit.

Pour y remédier, nous avons effectué une série d'essais où l'acidité de la totalité du produit était alors dosée.

Par exemple : 2 ou 3 gr. du mélange étaient plongés brusquement dans un bain d'huile à 160°, maintenus dans ce bain 10 minutes, refroidis brusquement et on titrait l'acidité totale.

On a ainsi déterminé de 5 en 5 minutes pendant la première heure de chauffage, les courbes de vitesse de réaction.

Les courbes sont représentées par les nos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9.

En abscisses, sont portés les temps de chauffage (en heures) et en ordonnées les proportions d'anhydride phtalique éthérifié. Il convient d'insister un peu sur ce point.

Ce que détermine le dosage, c'est l'acidité libre du produit, cette acidité étant exprimée en mg. de potasse nécessaires pour neutraliser 1 gr. du produit. Le rapport de cette acidité à l'acidité totale primitive exprime la proportion des groupements COOH disparus.

Nous ne savons pas encore comment l'anhydride phtalique réagit sur la glycérine.

Si $x = 1 - \frac{i}{I}$ représente l'acidité disparue à l'instant t, cela signifie que le nombre de groupements COOH ayant réagi est : $2.\left(1 - \frac{i}{I}\right)$, ou que le nombre de molécules d'anhydride phtalique ayant réagi de manière à neutraliser complètement leurs deux fonctions acides est $= 1 - \frac{i}{I}$.

Si la réaction porte uniquement sur un seul groupement fonctionnel de l'anhydride phtalique, le nombre de molécules ayant réagi sera : $2.\left(1 - \frac{i}{I}\right)$.

Dans les courbes suivantes, c'est la quantité $1 - \frac{i}{I}$ que nous avons portée en ordonnée, c'est-à-dire la quantité d'acidité totalement éthérifiée, l'acidité primitive étant égale à 1.

Les courbes ayant été tracées, voyons quelles peuvent être les conséquences que nous pourrons en déduire :

Nous remarquerons tout d'abord, que toutes les courbes, sauf la courbe 9, coupent l'axe des ordonnées en un point qui varie entre 0,45 et 0,56. Ces points sont obtenus par extrapolation des courbes.

En effet, il n'est pas possible de déterminer la perte d'acidité qui se produit immédiatement, quand l'anhydride phtalique et la glycérine entrent en contact.

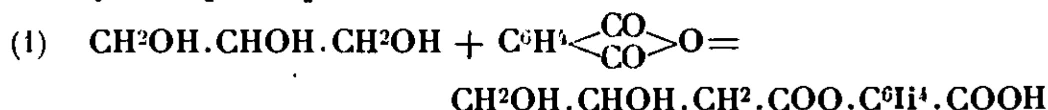
Sur les prises d'essai, les plus petites, un temps de chauffage de 5 minutes, afin de permettre la fusion de l'anhydride phtalique et

l'homogénéisation de la masse, doit être au minimum observé avant de pouvoir déterminer des indices d'acide concordants.

Quoi qu'il en soit, sur des réactions durant jusqu'à 398 heures, on peut appeler immédiate la perte d'acidité pendant les 5 premières minutes.

Nous voyons donc que cette perte varie assez peu (0,45 à 0,56) quand au contraire les proportions de glycérine varient dans les larges limites de 0,5 à 2 mol.

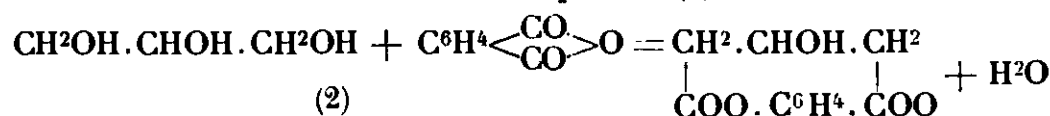
Si 1 mol. de glycérine réagissait immédiatement sur 1 mol. d'anhydride phtalique suivant la réaction :



$$(1)\quad CH^2OH.CHOH.CH^2OH + C^6H^4<^{CO}_{CO}>O = CH^2OH.CHOH.CH^2.COO.C^6H^4.COOH$$

on comprendrait bien que 1 mol. de glycérine puisse neutraliser la moitié de l'acidité de 1 mol. d'anhydride phtalique, mais on ne comprendrait pas comment 0,5 mol. de glycérine pourraient neutraliser sensiblement la moitié de cette même acidité.

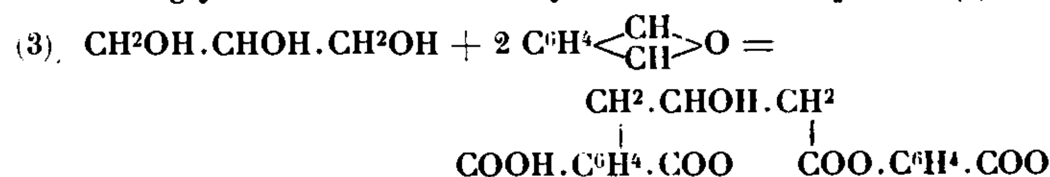
Si la réaction avait lieu selon l'équation (2) :



$$(2)\quad CH^2OH.CHOH.CH^2OH + C^6H^4<^{CO}_{CO}>O = \begin{array}{c} CH^2.CHOH.CH^2 \\ |\qquad\qquad| \\ COO.C^6H^4.COO \end{array} + H^2O$$

on comprendrait bien que 1/2 mol. de glycérine puisse neutraliser la 1/2 de l'acidité totale de 1 mol. d'anhydride phtalique, mais on ne comprendrait pas que 2 mol. de glycérine ne puissent neutraliser sensiblement davantage que la moitié de cette même acidité.

Si l'on envisage d'autres types de réaction pouvant expliquer les origines de toutes nos courbes, on reconnaît qu'un seul type de réaction peut être admis : c'est celui qui consiste à faire réagir 1 mol. de glycérine et 2 mol. d'anhydride suivant l'équation (3) :



$$(3)\quad CH^2OH.CHOH.CH^2OH + 2\,C^6H^4<^{CH}_{CH}>O = \begin{array}{c} CH^2.CHOH.CH^2 \\ |\qquad\qquad| \\ COOH.C^6H^4.COO \qquad COO.C^6H^4.COO \end{array}$$

Dans ces conditions, quelle que soit la proportion de glycérine (pourvu que cette proportion soit au moins égale à 0,5 mol. pour 1 mol. d'anhydride phtalique) l'acidité immédiatement neutralisée sera toujours égale à la moitié de l'acidité primitive.

Dans le cas où la proportion de glycérine est inférieure à 0,5 mol. (0,3 par exemple) l'acidité immédiatement neutralisée doit alors s'abaisser considérablement et être théoriquement égale à 30 0/0 de l'acidité primitive.

Or, nous avons trouvé 32 0/0 au bout de 5 minutes.

Pour déterminer si possible l'équation de ces courbes, nous avons d'abord étudié celle qui correspond aux proportions de réactifs les plus simples, c.-à-d. de 1 mol. de glycérine pour 1 mol. d'anhydride phtalique (mélange n° 4 du tableau 1).

Etude du mélange n° 4. — Dans le tableau II, on trouve les coordonnées de quelques points de cette courbe (aux colonnes 1 et 3).

TABLEAU II. I. A. primitif calculé 467

Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Calculé	Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Calculé
2	224	0.52	0.520	18	147	0.685	0.680
4	215	0.540	0.538	30	145	0.690	0.689
6	206	0.560	0.553	32	140	0.700	0.696
8	199	0.575	0.569	34	138	0.705	0.702
10	192	0.590	0.584	36	133	0.715	0.709
12	185	0.605	0.597	28	135	0.710	0.717
14	178	0.620	0.610	40	131	0.720	0.722
16	175	0.625	0.622	42	129	0.725	0.728
18	169	0.640	0.632	44	126	0.730	0.732
20	164	0.650	0.642	46	124	0.735	0.740
22	159	0.660	0.653	48	121	0.740	0.745
24	154	0.670	0.662	50	119,5	0.745	0.750
26	152	0.675	0.671				

Nous ne considérons pas encore les points des courbes correspondant à des abcisses supérieures à 50 heures, car comme on le verra plus loin la réaction change de type.

Il est facile d'écrire l'équation de la conique et de la seule qui passe par 5 points quelconques de cette courbe.

On obtient : (4) $\frac{0,50 - (1 - x)}{0,50(1 - x)} = 0,040\ t.$

La 4e colonne du tableau montre que cette équation vérifie suffisamment toute la courbe.

En dérivant, on obtient : $\frac{dx}{dt} = 0,040\ (1 - x)^2.$

Cette équation montre que nous sommes en présence d'une réaction bimoléculaire dont la constante de vitesse est 0,040.

x indiquerait alors le nombre de molécules de l'un des produits ayant réagi depuis le temps 0. On voit en outre que la quantité entre parenthèses $1 - x$ peut s'écrire : $0,50 - (x - 0,50)$. 0,50 représente la quantité moléculaire de chaque produit à l'instant origine et $(x - 0,50)$ la quantité moléculaire de chaque produit ayant réagi depuis l'instant origine jusqu'à l'instant t.

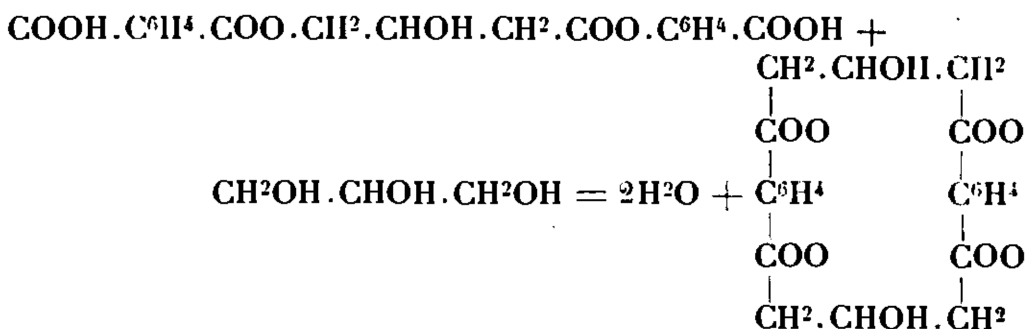
Il y a donc identité entre la perte d'acidité (exprimée en mol.-gr. d'anhydride phtalique et comptée depuis l'instant origine à 160°) et le nombre de molécules ayant réagi. Nous dirons par conséquent que durant la réaction bimoléculaire, deux fonctions COOH sont simultanément éthérifiées par deux fonctions alcool.

La perte en acidité produite instantanément à l'instant origine exprime également les quantités moléculaires de produits entrés en réaction à cet instant.

L'équation 4 expérimentalement établie confirme donc notre hypothèse, à savoir que :

1/2 mol. de glycérine réagit instantanément sur 1 mol. d'anhydride phtalique pour donner un phtalate bi-acide. Il reste alors en présence 1/2 mol. de glycérine libre et 1/2 mol. de phtalate bi-acide. Ce dernier réagit ensuite avec la glycérine libre, d'après la réaction bimoléculaire citée, et de façon à neutraliser simultanément les deux groupements acides par deux groupements OH de la glycérine.

Il ne nous est pas possible de préciser sur quels groupements OH porte cette éthérification, probablement sur les 2 OH primaires. La réaction serait alors :



avec une constante de vitesse égale à 0,04.

Si notre hypothèse est conforme à la réalité, les courbes de réaction des autres mélanges doivent également correspondre à une réaction bi-moléculaire admettant 0,04 comme constante de vitesse.

Bien que l'étude de ces courbes soit fort fastidieuse, nous jugeons son exposé nécessaire, car tout notre travail a simplement pour but de grouper les résultats expérimentaux et si possible de les prévoir.

Etude du mélange n° 1. — Le tableau III donne les ordonnées de quelques points de la courbe, trouvées et calculées d'après l'équation (1).

TABLEAU III. I. A. primitif calculé : 337

Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Calculé	Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Calculé
2	132	0.605	0.606	28	36	0.895	0.883
4	120	0.645	0.644	30	34	0.900	0.893
6	108	0.680	0.678	32	32	0.905	0.901
8	98	0.710	0.708	34	31	0.910	0.909
10	90	0.735	0.737	36	29	0.915	0.915
12	81	0.760	0.759	38	27	0.920	0.922
14	71	0.790	0.781	40	26	0.925	0.928
16	65	0.810	0.800	42	25	0.927	0.930
18	59	0.825	0.818	44	23	0.930	0.935
20	54	0.840	0.833	46	22	0.935	0.944
22	47	0.860	0.850	48	21	0.937	0.947
24	42	0.875	0.860	50	20	0.940	0.950
26	39	0.885	0.880				

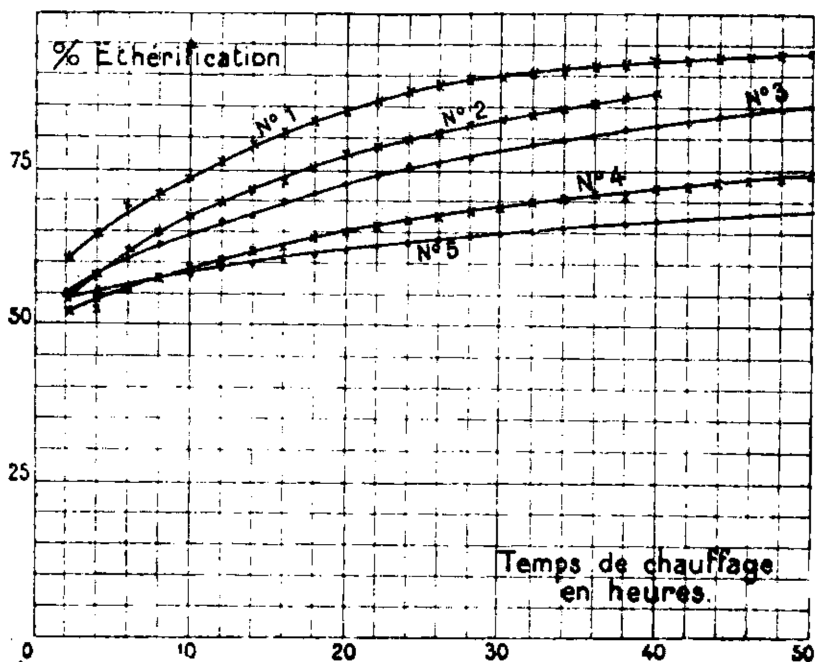


Fig 1.

La courbe continue à obéir à l'équation (1) jusqu'à 60 heures et même plus, mais étant déjà asymptotique à la droite $x = 1$, les écarts entre ses différentes ordonnées sont trop peu importants pour être pris en considération.

La 4ᵉ colonne montre que la courbe est représentée par l'équation :

$$(1) \qquad \text{Log.} \frac{0.44\,(2-x)}{1.44\,(1-x)} = 0.038\,t.$$

En dérivant, on a : $\frac{dx}{dt} = 0{,}038\,(1-x)\,(2-x)$.

Nous retrouvons bien une équation bi-moléculaire dont la constante de vitesse est égale à 0,038.

Comme précédemment, x représente les quantités moléculaires de produits entrés en réaction à l'instant t, il demeure indifférent de compter ces quantités à partir des quantités primitives de produits ou à partir des quantités moléculaires de produits intermédiaires formés immédiatement à l'instant 0. Les constantes 0,44 et 1,44, qui n'interviennent que dans l'intégration de l'équation différentielle, correspondent à l'ordonnée d'origine de la courbe ($x = 0{,}56$).

Comme précédemment la perte d'acidité (comptée en mol.-gr. d'anhydride), à l'instant origine, représente le nombre de molécules d'anhydride phtalique et de glycérine ayant réagi immédiatement les unes sur les autres, pour donner le phtalate biacide.

Remarque. — Dans le cas présent, 0,56 moi. d'anhydride phtalique, ou plus exactement 56 0/0 de l'acidité primitive disparaissent à l'instant 0. Il ne peut s'être formé 0,56 mol. de phtalate bi-acide, puisque l'acidité libre restante est égale et ne peut pas être supérieure à celle correspondant à 0,44 mol. d'anhydride phtalique. L'ordonnée adoptée comme ordonnée à l'origine est donc trop élevée et correspond probablement à un début d'éthérification entre le phtalate bi-acide et la glycérine.

D'autre part, l'équation (1) suppose que 1,44 mol. de glycérine restant libres réagissent sur 0,44 mol. d'acidité libre.

L'équation (1) n'est donc pas rigoureusement en accord avec l'hypothèse de formation de 1/2 mol. de phtalate acide, car dans ce cas les deux constantes de l'équation devraient être 1,5 et 0,5 au lieu de 1,44 et 0,44. L'écart n'est cependant pas très sensible et correspond, nous le pensons, à l'impossibilité de saisir l'instant exact où le phtalate bi-acide commence à réagir sur la glycérine en excès.

Quant à la constante de vitesse trouvée égale à 0,38 (comme valeur moyenne) elle est suffisamment voisine de la constante précédente 0,04 pour qu'on puisse considérer l'accord comme satisfaisant.

Etude du mélange nº 2. — Le tableau IV donne les ordonnées de quelques points de la courbe, trouvées et calculées d'après l'équation (2).

La courbe est représentée par l'équation (2) pendant 40 heures de cuisson : au delà de ce temps, la constante de vitesse s'abaisse c.-à-d. la courbe calculée est au-dessus de la courbe trouvée. Au

bout de 60 heures on calculerait $x = 0,936$ et trouverait $x = 0,895$. Le résultat n'est pas surprenant si l'on songe que la réaction est une éthérification et ne saurait pas être totale.

Au bout de 40-50 heures de cuisson interviennent d'ailleurs des réactions de polymérisation indépendantes de l'éthérification (5). C'est pourquoi nous n'envisageons pas dans ce mémoire, sauf exception, des durées supérieures de chauffage. Elles sont suffisantes pour les besoins de la technique.

TABLEAU IV. I. A. primitif calculé : 371

Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	Calculé	Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	Calculé
2	169	0.545	0.537	22	80	0.785	0.788
4	156	0.580	0.575	24	76	0.795	0.802
6	141	0.620	0.610	26	72	0.807	0.815
8	130	0.650	0.641	28	66	0.820	0.827
10	121	0.675	0.679	30	64	0.830	0.838
12	113	0.695	0.694	32	61	0.837	0.848
14	106	0.715	0.716	34	58	0.848	0.853
16	100	0.730	0.737	36	53	0.809	0.866
18	93	0.750	0.755	38	49	0.869	0.875
20	84	0.775	0.772	40	47	0.872	0.883

La 4e colonne du tableau montre que pendant les 40 premières heures l'équation est vérifiée : (2) $\frac{1}{0,665} \log \frac{0,51(1,665 - x)}{1,175\,(1 - x)} = 0,040\ t.$

En dérivant on a : $\frac{dx}{dt} = 0,040\,(1,665 - x)\,(1 - x).$

On retrouve la même équation bi-moléculaire que précédemment avec la même constante de vitesse de réaction. Les coefficients 1,175 et 0,51 correspondent à l'ordonnée à l'origine de la courbe: $x = 0,49$.

On peut répéter à propos de cette équation les mêmes remarques que celles déjà énoncées à propos de l'équation (1). Nous nous bornerons simplement à signaler que l'équation (2), expérimentalement établie, est très voisine de l'équation qui serait déduite à partir de notre théorie de formation d'un phtalate bi-acide.

En effet, la théorie exigerait pour constantes de l'équation : 1,165 et 0,5 ; or, nous trouvons : 1,175 et 0,51.

D'autre part, le chiffre 0,665 au dénominateur représente la différence des quantités moléculaires des deux produits présents à l'instant 0. Cette différence est égale à la différence des quantités moléculaires des deux produits primitifs mis en réaction (1,665 mol. de glygérine et 1 mol. d'anhydride phtalique). Nous vérifions une fois de plus que la réaction immédiate provoque la disparition de quantités moléculaires égales de glycérine et d'anhydride phtalique, et que l'équation (2) est bien conforme à celle que la théorie déduirait de l'action du phtalate bi-acide sur la glycérine.

Remarque. — *a*) Cette différence n'apparaît pas dans l'équation (1), car elle est, dans le cas du mélange (n° 1), égale à : $2 - 1 = 1$.

b) Il demeure bien entendu que la perte en anhydride phtalique

(5) Ces réactions sont mises en évidence par une augmentation continue de l'indice de saponification.

est rapportée à la perte en acidité libre ; autrement dit : si deux molécules d'anhydride phtalique réagissent sur 1 mol. de glycérine pour donner un phtalate présentant encore 2 fonctions acides libres, nous dirons que la perte d'acidité représente 1 mol. d'anhydride phtalique.

Etude du mélange n° 3. — Le tableau V donne les ordonnées de quelques points de la courbe, trouvées et calculées d'après l'équation (3).

Tableau V. I. A. primitif calculé : 414

Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	Calculé	Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	Calculé
2	186	0.550	0.549	28	95	0.770	0.772
4	176	0.576	0.577	30	90	0.782	0.782
6	163	0.607	0.606	32	88	0.790	0.791
8	158	0.630	0.623	34	84	0.799	0.800
10	149	0.640	0.644	36	81	0.805	0.808
12	139	0.665	0.663	38	76	0.818	0.817
14	134	0.676	0.679	40	73	0.825	0.824
16	124	0.700	0.697	42	71	0.828	0.831
18	118	0.714	0.712	44	66	0.840	0.838
20	114	0.725	0.725	46	64	0.846	0.844
22	108	0.740	0.738	48	62	0.850	0.850
24	102	0.735	0.751	50	61	0.854	0.855
26	99	0.759	0.762	52	60	0.855	0.861

La courbe est représentée par l'équatiou (3) pendant 50 heures de cuisson.

La 4ᵉ colonne du tableau montre que l'équation (3) est suffisamment vérifiée.

$$(3) \qquad \frac{1}{0.336} \text{ Log. } \frac{(0.48\,(1.335 - x))}{0.815\,(1 - x)} = 0.040\, t.$$

En dérivant on a : $\frac{dx}{dt} = 0{,}040\ (1.335 - x)(1 - x)$.

Même remarque que pour l'équation (3). Les constantes déduites de la théorie sur la formation d'un phtalate bi-acide réagissant ensuite sur la glycérine en excès seraient : 0,50 et 0,835 au lieu de 0,48 et 0,815.

L'écart n'est pas très sensible sur les constantes ; il est dû au fait que la détermination par extrapolation de l'ordonnée à l'origine de la courbe ne peut être rigoureuse.

Etude du mélange n° 5. — Le tableau VI donne les ordonnées eu quelques points de la courbe trouvées et calculées d'après l'équation (5).

Tableau VI. I. A. primitif calculé : 503

Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 = \frac{i}{I}$ Trouvé	Calculé	Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	Calculé
2	229	0.546	0.547	26	187	0.638	0.634
4	223	0.557	0.557	28	181	0.640	0.639
6	217	0.569	0.565	30	178	0.145	0.643
8	214	0.575	0.574	32	176	0.650	0.648
10	209	0.587	0.582	34	174	0.660	0.653
12	207	0.590	0.589	36	168	0.662	0.657
14	201	0.600	0.597	38	167	0.663	0.661
16	198	0.605	0.604	40	163	0.670	0.665
18	195	0.612	0.610	—	—	—	—
20	193	0.617	0.617	50	158	0.687	0.682
22	188	0.626	0.623	—	—	—	—
24	186	0.630	0.629	60	153	0.695	0.697

La courbe est vérifiée par l'équation (5) pendant les 60 premières heures de cuisson : (5) $\frac{1}{0,2} \log \frac{(0,263\,(1-x)}{0,463\,(0,8-x)} = 0,043\ t.$

Mêmes remarques que pour les équations précédentes.

On peut toutefois signaler que la courbe cadre moins exactement avec les courbes précédentes. La constante de vitesse 0,043 est plus forte que précédemment. L'écart entre les constantes expérimentales : 0,263, 0,463 et les constantes théoriques 0,300 et 0,500 augmente. Comme on le verra plus loin, on s'éloigne de plus en plus de l'équation théorique à mesure que la proportion de glycérine diminue et se rapproche de 0,50 mol. de glycérine pour 1 mol. d'anhydride phtalique.

D'autre part, la formation du phtalate bi-acide voit certainement sa vitesse diminuer en même temps que la quantité de glycérine, bien que l'excès de l'un des réactifs n'agisse que sur la limite du rendement de la réaction. Mais la difficulté d'obtenir un mélange homogène entre les deux réactifs et le contact imparfait entre la glycérine et l'anhydride phtalique pendant les premiers instants du chauffage deviennent plus considérables et produisent ainsi que nous l'avons expérimentalement constaté, un retard à la formation du phtalate bi-acide intermédiaire.

L'équation (5) montre que la réaction se développe entre 0,263 mol. de glycérine en excès et 0,463 mol. d'acidité (comptée en anhydride phtalique). La perte d'acidité à l'instant 0 dépasse 50 0/0. Il y a par rapport aux équations précédentes une certaine augmentation de la vitesse d'éthérification, augmentation caractérisée par une plus forte constante de vitesse. Il est possible que pendant les premiers instants, l'excès considérable d'anhydride phtalique par rapport à la glycérine, et par conséquent l'excès de phtalate acide immédiatement formé par rapport à la glycérine libre en excès, rende l'extrapolation de la courbe (pour déterminer les constantes à l'origine) encore moins exacte.

L'étude du mélange n° 6 montrera que nous sommes prêts d'nn changement de type de la réaction ; aussi croyons-nous devoir tirer dès à présent quelques conclusions de l'étude des courbes1, 2, 3, 4, 5.

Nous dirons d'une façon générale que les courbes étudiées correspondent à une réaction bi-moléculaire dont la constante de vitesse est, à la température de l'expérience (160°) voisine de 0,04. La concordance entre les valeurs de cette constante déterminées pour les points d'une même courbe ainsi que pour ceux des courbes différentes, est satisfaisante.

Il peut paraître étrange que les courbes ne partent pas de l'origine, et on serait tenté de croire que les courbes n'ont pas été déterminées avec assez de précision pendant la première heure de chauffage. Nous insistons volontairement sur ce point, car si les courbes partaient de l'origine, il est évident que notre hypothèse de la formation d'un phtalate bi-acide immédiat devrait être abandonnée, à condition naturellement que la courbe partant de l'origine ne présentât pas de point de discontinuité (6).

(6) Dans ce cas, la première partie de la courbe, presque verticale, correspondrait simplement à une formation de vitesse mesurable de phtalate bi-acide.

Aussi avons-nous réalisé des mesures très précises de l'indice d'acide de différents mélanges réactionnels, dont la masse ne dépassait pas 1 à 2 gr. et qui étaient plongés pendant un temps très court dans un bain d'huile à 160° ; refroidis brusquement et titrés.

Il a toujours été trouvé que la perte d'acidité immédiate était voisine de 50 0/0 de l'acidité primitive, au bout de 5 à 20 minutes suivant la richesse (du mélange) en glycérine.

Les dosages sont concordants après 5 minutes de cuisson. Ils ne le sont pas pour un temps plus court, car la masse n'a pas le temps de devenir homogène, mais ils indiquent toujours une neutralisation immédiate comprise entre 40 et 50 0/0. Si la formation du phtalate bi-acide n'est pas immédiate, nous pouvons néanmoins l'admettre comme telle au point de vue technique, et pour des expériences durant un nombre d'heures considérables. Nous faisons, en outre, remarquer que notre étude n'a pas pour but de déterminer l'équation de réaction, traduisant une réalité absolue, mais seulement une méthode de raisonnement permettant au chimiste de s'affranchir de l'empirisme à peu près total daus lequel il était plongé jusqu'à présent.

Il convient maintenant d'examiner entre quelles molécules se produit cette réaction bi-moléculaire qui, jusqu'à présent n'est qu'une réaction d'éthérification de fonctions alcools par des fonctions acides.

Nous avons déjà établi que la neutralisation immédiate de l'anhydride phtalique par la glycérine correspondrait à la formation d'un phtalate bi-acide, à condition que la perte d'acidité immédiate soit toujours de 50 0/0.

Il n'a jamais été possible en reprenant par un solvant quelconque ou en cherchant à faire un dérivé cristallisé de l'acide phtalique d'isoler une quantité appréciable d'anhydride phtalique libre, sauf dans le cas où la proportion d'anhydride phtalique originelle dépasse 2 mol. pour 1 mol. de glycérine. Ce résultat confirme notre hypothèse.

Nous admettrons donc que la réaction bi-moléculaire se produit entre le phtalate acide et la glycérine en excès. Mais fait-elle intervenir un ou plusieurs groupements fonctionnels de manière à donner un phtalate acide ou neutre.

S'il se forme un phtalate neutre, la perte d'acidité x, rapportée à l'acidité totale primitive (c.-à-d. à 2 groupements COOH), doit en même temps exprimer le nombre de molécules de glycérine ou de phtalate acide ayant réagi jusqu'au temps t. Au contraire, si la réaction porte sur un seul groupement fonctionnel, le nombre de molécules ayant réagi sera alors $2x$.

Or, dans l'équation, intervient le nombre x et non le nombre $2x$ Il semble donc que nous pouvons admettre la formation d'un phtalate neutre.

D'autre part, quand on précipite la masse réactionnelle par l'eau, du sein d'un solvant, on constate qu'il existe un rapport constant

entre le poids de produit obtenu par précipitation et la perte d'acidité depuis l'instant origine. Si nous considérons par exemple l'opération portant sur 1 mol. de glycérine et 1 mol. d'anhydride phtalique (soit en tout 240 gr.), et si l'on traite par l'eau, au bout de 6 heures de cuisson, 100 gr. de ce mélange, on obtient 19 gr. de produit précipité, soit pour la totalité $\frac{19 \times 240}{100}$.

Or, au bout de 6 heures de cuisson, l'équation donne : $x = 0,56$. L'origine étant $x = 0,45$, la perte d'acidité est égale à 0,11 et le rapport $\frac{19 \times 240}{100 \times 0.11}$ est égal à 443.

Si on précipite le produit de la même réaction au bout de 24 heures de cuisson, on obtient pour 4,12 de produit traité : 1gr,88 de produit insoluble, ce qui correspond pour la totalité à $\frac{1,88 \times 240}{4,12}$ g. L'équation donne pour 22 heures : $x = 0,705$. La proportion d'acidité disparue depuis l'instant origine jusqu'à $t = 22$ h. est 0,255 et le rapport $\frac{1,88 \times 240}{4,12 \times 0,255}$ est égal à 430.

Au bout de 32 heures, en précipitant 6gr,855 de produit, on obtient 3gr,81 de précipité et le rapport $\frac{3.81 \times 240}{6,855\ (0,75-0,45)}$ est égal à 446.

Si on précipite au bout de 40 heures 100 gr. de produit, on obtient 62 gr. de précipité. L'équation donne $x = 0,789$ et le rapport : $\frac{62 \times 240}{100 \times 0,339}$ est égal à 440, etc.

Nous avons répété ces essais sur les mélanges 1, 2, 3, 4, 5 et avons toujours obtenu un rapport compris entre 440 et 445. Or, un phtalate neutre formé suivant notre théorie aurait pour masse moléculaire 444.

On peut donc calculer la quantité du produit précipité en multipliant la masse moléculaire du phtalate neutre (444) par sa quantité moléculaire formée à partir de l'instant origine jusqu'à l'instant t. Cette quantité moléculaire se calcule facilement d'après la perte d'acidité, calculée elle-même d'après la constante de vitesse 0,04.

Ces résultats vérifient donc nos hypothèses.

Nous allons étudier maintenant les modifications apportées à la réaction ci-dessus par un abaissement de la proportion de glycérine, devenant voisine de 0,5 mol. pour 1 mol. d'anhydride phtalique.

Nous laisserons provisoirement de côté les courbes des mélanges 6 et 7 dont nous comprendrons plus facilement le développement après avoir étudié le mélange n° 8.

Etude du mélange n° 8. — La courbe coupe l'axe des x en un point $= 0,046$ et, pour une abscisse égale à 4 admet 0,05 pour ordonnée.

A partir de ce point, on constate que la courbe est représentée par l'équation (8) comme le montre le tableau suivant (VII) :

TABLEAU VII. I. A. primitif calculé : 578

Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Calculé	Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Calculé
4	289	0.500	0.500	18	268	0.535	0.533
6	387	0.505	0.505	20	263	0.541	0.537
8	282	0.512	0.510	22	263	0.544	0.542
10	284	0.517	0.515	24	261	0.549	0.545
12	275	0.524	0.520	26	258	0.550	0.550
14	273	0.526	0.524	28	259	0.554	0.553
16	270	0.533	0.529	30	254	0.560	0.557

$$\text{(8)} \qquad \text{Log. } 0.5 - \text{Log. } (1.5 - 2x) = 0.008\,(t - 4)$$

L'équation (8) est vérifiée pendant 30 heures. La courbe expérimentale est ensuite au-dessus de la courbe théorique. A la 50e heure, l'écart est de 8 0/0.

Cette équation représente une réaction mono-moléculaire dont la constante de vitesse est 0,008 et qui se développe à partir d'un corps dont la quantité est à l'instant : $t = 4$ de 0,5 mol. On voit immédiatement que la quantité entre parenthèses peut s'écrire : $0,5 - 2\,(x - 0,5)$.

L'équation est alors conforme à l'équation théorique des réactions mono-moléculaires. $x - 0,5$ représente la perte d'acidité depuis l'instant $t = 4$. Cette perte d'acidité (toujours exprimée en pourcentage d'acidité totale correspondant à 2 COOH) doit être doublée pour obtenir le nombre de molécules ayant réagi. La réaction porte donc bien sur un seul groupement COOH.

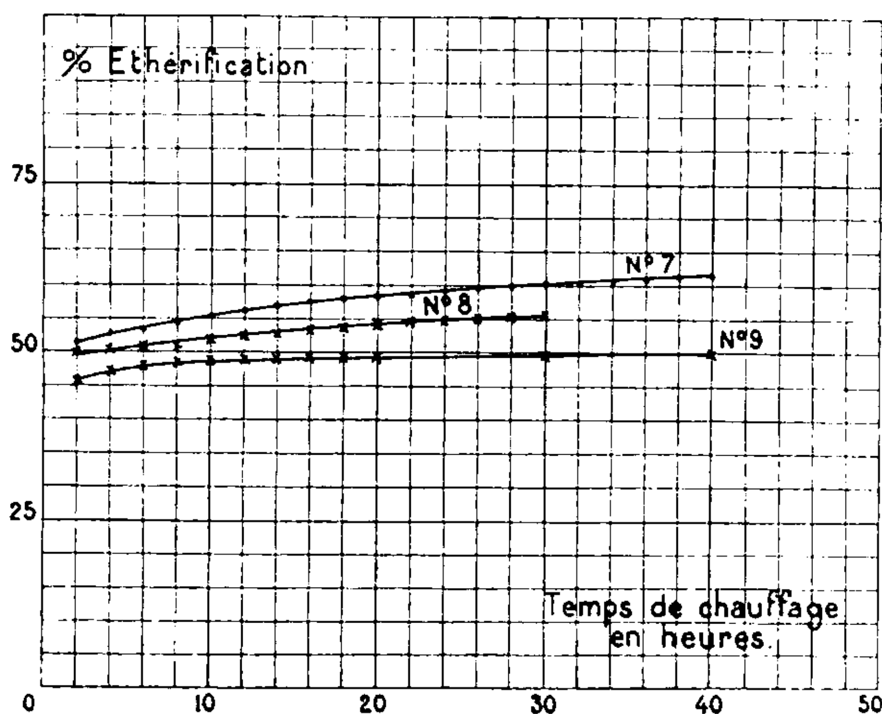


Fig. 2.

L'analyse de cette courbe montre d'autre part que nous n'avons pas de constituant en excès puisque la réaction a cessé d'être bi-moléculaire. Ceci est conforme à notre théorie de formation d'un phtalate bi-acide.

D'après notre hypothèse, il ne doit pas exister de glycérine en excès. Il faut donc supposer que le phtalate bi-acide formé subit une éthérification interne.

Remarque. — Puisque la courbe n'est couforme à la théorie qu'à partir de $t=4$, la formation complète de ce phtalate demande 4 heures de chauffage: mais il n'est pas étonnant que la limite de cette formation ne puisse maintenant être atteinte à l'instant origine, puisque les deux réactifs en présence sont en quantités équivalentes.

Dans les réactions précédentes, l'excès de l'un des réactifs (la glycérine) favorisait la formation plus complète du phtalate bi-acide.

Si dans l'équation on fait $t=0$, on trouve $x=0{,}492$. Or, l'expérience donne $x=0{,}495$ au bout de 5 minutes. La totalité de la courbe est donc pratiquement représentée par l'équation qui peut être aussi appliquée pour les durées de cuisson comprise entre 0 et 4 heures.

Etude du mélange n° 7. — Nous avons d'abord tenu à étudier la courbe n° 8 car les conclusions précédentes sont utiles pour comprendre le développement de la courbe n° 7.

Comme le montre le tableau VIII, la courbe est représentée par l'équation (7) mais à partir de 14 heures de chauffage seulement.

TABLEAU VIII. I. A. primitif calculé : 587

Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x=1-\frac{t}{I}$ Trouvé	Calculé	Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x=1-\frac{t}{I}$ Trouvé	Calculé
14	241	0.570	0.570	32	221	0.604	0.605
16	237	0.575	0.574	34	219	0.607	0.609
18	235	0.578	0.579	36	218	0.610	0.612
20	233	0.582	0.582	38	215	0.615	0.616
22	232	0.585	0.587	40	213	0.619	0.619
24	229	0.590	0.590	—	—	—	—
26	226	0.595	0.594	50	207	0.630	0.635
28	224	0.599	0.598	—	—	—	—
30	223	0.600	0.602	60	202	0.640	0.649

En dérivant, on voit que l'équation :

$$(7) \qquad \frac{\text{Log. } 0.43 - \text{Log. } (1.57 - 2x)}{t - 14} = 0.008$$

représente la même réaction mono-moléculaire que précédemment, mais celle-ci n'intervient qu'au bout de 14 heures *quand la perte d'acidité comptée en mol.-gr. d'anhydride phtalique est égale à la quantité moléculaire de glycérine primitive.*

La constante 0.43 montre que la réaction se développe à partir de 0,43 mol. de produit. D'autre part, la courbe coupe l'axe des x au point $x=0{,}5$. Il se formerait donc à l'instant 0: 0,5 mol. de phtalate bi-acide. Si nous supposons que ce phtalate réagit sur la glycérine en excès d'après l'équation :

$$(7\ \text{bis}) \qquad \frac{1}{0.43} \text{Log.} \frac{(0.07\ (1-x))}{0.5\ (0.57-x)} = 0.04\, t.$$

en faisant $t=14$, on trouve: $x=0{,}51$.

La réaction observée pendant les quatorze premières heures s'éloigne donc du type de réaction bi-moléculaire déjà étudiée, puisque le calcul donne $x = 0{,}51$ au lieu de 0,57 trouvé expérimentalement.

Il y a évidemment superposition de la réaction bi-moléculaire (qui comme toute réaction d'éthérification ne peut pas être complète et dont la vitesse s'abaisse au voisinage de la limite) tendant vers son asymptote, et la réaction mono-moléculaire commençante,

La courbe précédemment étudiée (mélange n° 8) représentait une réaction mono-moléculaire avec un décalage d'origine de 4 heures ; il n'est pas étonnant que ce décalage soit maintenant de 14 heures puisque l'excès de glycérine est de 0,07 mol.

Si on fait : $t = 0$, on trouve d'après l'équation $x = 0{,}504$; expérimentalement : 0,500. L'équation (7) pour le calcul des indices d'acide s'applique pratiquement à la totalité de la courbe.

Etude du mélange n° 9. — Ce mélange était constitué par 1 mol. d'anhydride phtalique et 0,336 mol. de glycérine (indice d'acide du mélange primitif : 626), d'après notre hypothèse de formation d'un phtalate bi-acide, il devrait se former à l'instant 0 : 0,336 mol. de phtalate bi-acide, par combinaison entre les 0,336 mol. de glycérine et 0,672 mol. d'anhydride phtalique.

L'acidité totale (exprimée en anhydride phtalique) du mélange à l'instant 0 devrait être $0{,}336 + (1 - 0{,}672) = 0{,}664$.

Nous trouvons d'après extrapolation de la courbe : 660, et expérimentalement au bout de 10 minutes : 0,665.

La courbe est représentée par l'équation (9) :

$$\frac{1}{0.008} \operatorname{Log.} \left(\frac{41}{42} \times \frac{1.008 - 2x}{1 - 2x} \right) = K't. \qquad (9)$$

(dans laquelle $K' = 3{,}27$) comme le montre le tableau suivant :

Tableau IX. I. A. primitif calculé : 626

Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	Calculé	Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{I}$ Trouvé	Calculé
2	340	0.453	0.455	18	316	0.494	0.494
4	332	0.470	0.471	20	315	0.495	0.495
6	325	0.480	0.479	22	Variations de I. A. insignifiantes pour un chauffage supplémentaire de 2 heures seulement		
8	323	0.485	0.484	24			
10	321	0.487	0.487	26			
12	320	0.489	0.490	28			
14	319	0.490	0.491	30	312	0.499	0.497
16	317	0.492	0.493	40	311	0.500	0.498

L'éthérification des 3(OH) de la glycérine donnerait comme valeur de x, en fin de réaction : 0,504. Or, à partir de 30 heures la courbe est bien asymptotique à 0,504.

Voyons maintenant ce que représente cette équation au point de vue chimique. L'expression entre parenthèses $1{,}008 - 2x$ peut s'écrire :

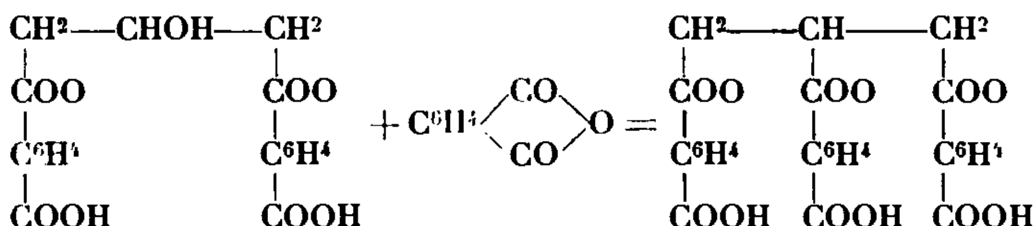
$$0.336 - 2\,(x - 0.336)$$

De même : $1 - 2x$ peut s'écrire : $0.328 - 2\,(x - 0.336)$

$\frac{41}{42}$ est égal au rapport : $\frac{0.328}{0.336}$. Enfin : $\frac{1}{0.008}$ est égal à $\frac{1}{0.336 - 0.328}$

Nous sommes donc en présence d'une réaction bi-moléculaire dont la constante de vitesse est égale à 3,27. Cette réaction se produit entre 0,336 mol. d'un premier corps d'une part, et 0,328 mol. d'un 2e corps d'autre part et ne peut donc avoir lieu qu'entre 0,336 mol. de phtalate bi-acide formé immédiatement et 0,328 mol. d'anhydride phtalique restant libre en excès.

D'autre part, intervient dans l'équation l'expression : $2(x - 0{,}336)$ c.-à-d. le double de la perte d'acidité (comptée en anhydride phtalique) subie depuis l'instant origine (à la température de 160°). La réaction porte donc seulement sur une seule fonction acide de l'anhydride phtalique et doit par conséquent s'écrire :



Remarque. — D'autres réactions pourraient être envisagées :

1° L'acidité totale réagit avec le groupement OH restant libre sur le phtalate bi-acide de glycérine.

Dans cette hypothèse, il faudrait faire intervenir non pas seulement l'acidité de l'anhydride phtalique en excès, mais l'acidité totale y compris l'acidité due au phtalate bi-acide.

Cette réaction (réaction due à la concentration des groupements acides indépendamment des molécules qui les portent, réaction ionique pour ainsi dire) est peu vraisemblable.

En tout cas, dans l'équation, devrait intervenir l'acidité totale représentée par le chiffre 0,664 ; elle est donc à rejeter.

2° 2 mol. de phtalate bi-acide réagissent simultanément par leurs groupes OH sur 1 mol. d'anhydride phtalique. La réaction serait alors trimoléculaire et la courbe ne serait pas représentée par l'équation ci-dessus.

3° Le phtalate bi-acide subit une éthérification interne. La réaction serait alors mono-moléculaire, etc.

Il est facile de voir en examinant toutes les hypothèses possibles que l'équation (9) ne peut être interprétée que d'après l'hypothèse déjà faite.

Nous en avons terminé avec l'étude des mélanges expérimentés.

Nous avons laissé de côté l'interprétation de la courbe n° 6 : celle-ci, en effet, qui correspond à un mélange de 1 mol. d'anhydride phtalique et de 0,67 mol. de glycérine est d'un type particulier. Nous l'étudierons plus loin.

Nous sommes donc à même de calculer, a priori, le rendement d'éthérification d'un mélange d'anhydride phtalique et de glycérine chauffés pendant moins de 40 heures à 160°, ainsi que la quantité de produit obtenu en reprenant par l'eau le mélange réactionnel à un instant quelconque de la réaction.

Il était également utile de reconnaître l'énorme influence exercée

par un excès d'anhydride phtalique *par rapport aux quantités de réactifs nécessaires à la formation du phtalate bi-acide* (0,05 mol. de glycérine pour 1 mol. d'anhydride phtalique).

Cet excès d'anhydride phtalique réagit sur le phtalate bi-acide avec une constante de vitesse égale à 3,27, tandis que la glycérine n'agit sur le même phtalate qu'avec une constante de vitesse égale à 0,04 seulement.

On voit donc que les excès de glycérine et d'anhydride phtalique, même s'ils représentent des quantités correspondantes de groupements fonctionnels, ne sont pas équivalents.

Un excès de glycérine exerce sur le développement de la réaction une influence presque négligeable par rapport à celle exercée par un excès d'anhydride phtalique.

Appendice. — Etude du mélange n° 6.

Nous avons tenu à étudier à part la réaction du mélange n° 6 correspondant à 1 mol. d'anhydride phtalique et 0,67 mol. de glycérine.

Cette réaction se traduit par une courbe dont l'interprétation est complexe et qui nécessitait pour être élucidée la connaissance des résultats précédents.

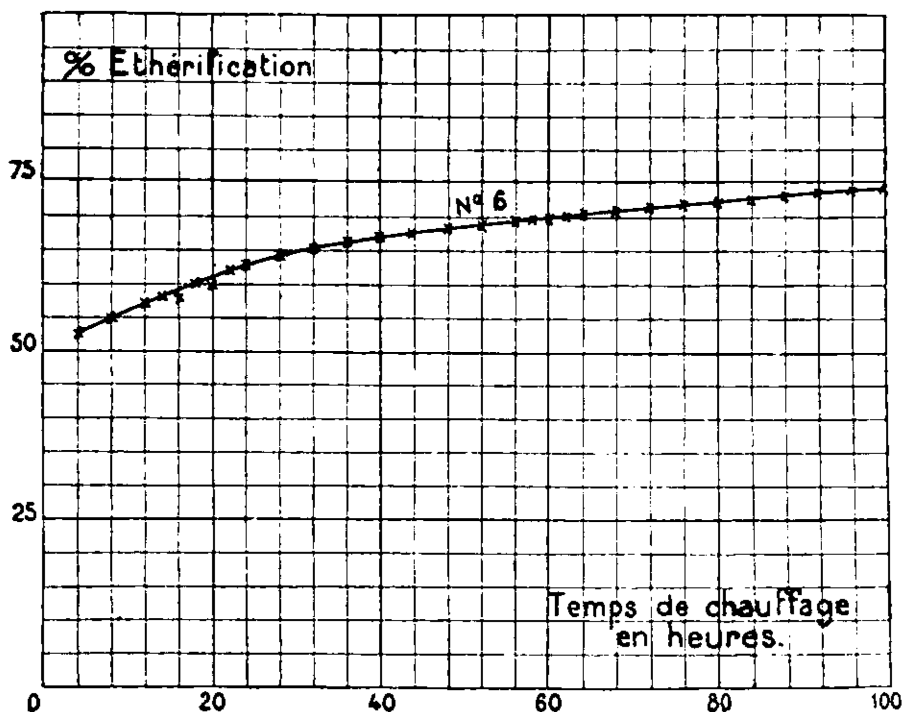


Fig. 8.

D'autre part, les proportions envisagées sont celles fréquemment employées par la technique, trouvées dans les ouvrages et citées dans les mémoires, car l'ignorance dans laquelle on était du mécanisme de la réaction poussait arbitrairement les chimistes à faire correspondre des quantités équivalentes de groupements fonctionnels acides et alcooliques, c'est-à-dire 1 mol. d'anhydride phta-

iique à 2/3 de mol. de glycérine. Dans le tableau ci-dessous, on trouvera des ordonnées des différents points de la courbe.

On remarque que la courbe au bout de 40 heures de cuisson a pour ordonnée $x=0,67$. Si tout se passe comme dans les réactions précédemment étudiées, toute la glycérine primitive doit alors se trouver à l'état combiné et nous devons nous trouver en présence d'un mélange de phtalate neutre de glycérine et de phtalate bi-acide en excès.

Les 0,5 mol. de phtalate bi-acide formés à l'instant origine ont dû pendant les premières heures de la cuisson réagir sur les 0,17 mol. de glycérine en excès, molécule à molécule. Au bout de 40 heures, il resterait donc : $0,5 - 0,17 = 0,33$ mol. de phtalate bi-acide. Si ce phtalate subit alors la réaction mono-moléculaire que nous avons déjà étudiée, la courbe doit être représentée par l'équation (6) :

(6) $\text{Log.}\ 0.33 - \text{Log.}\ (0.33 - 2\ (x - 0.67)) = 0.008\ (t - 40)$

ou : $\text{Log.}\ 0.33 - \text{Log.}\ (1.67 - 2x) = 0.008\ (t - 40)$

Or, cette équation est vérifiée jusqu'à 100 heures de cuisson avec une remarquable exactitude comme l'indique la 4e colonne du tableau.

TABLEAU X. I. A. primitif calculé : 538

Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{1}$ Trouvé	$x = 1 - \frac{i}{1}$ Calculé	Chauffage en heures	I. A. trouvé	$x = 1 - \frac{i}{1}$ Trouvé	$x = 1 - \frac{i}{1}$ Calculé
4	256	0.525	0.559	54	168.5	0.690	0.690
6	243	0.550	0.562	56	164	0.695	0.692
8	243	0.550	0.566	58	164	0.695	0.694
10	234	0.565	0.567	60	164	0.695	0.697
12	232	0.570	0.573	62	162	0.700	0.699
14	226	0.580	0.575	64	159	0.705	0.702
16	226	0.580	0.583	66	159	0.705	0.704
18	216	0.600	0.584	68	157	0.710	0.706
20	216	0.600	0.585	70	153	0.715	0.709
22	205	0.620	0.587	72	153	0.715	0.711
24	200	0.630	0.645	74	152.1	0.718	0.714
26	197	0.635	0.648	76	151.5	0.720	0.716
28	192	0.645	0.651	78	148	0.725	0.718
30	190.5	0.648	0.654	80	148.5	0.723	0.720
32	186	0.653	0.657	82	151.5	0.720	0.722
34	184	0.657	0.561	84	148	0.725	0.724
36	181	0.665	0.664	86	148	0.725	0.726
38	181	0.665	0.667	88	146	0.730	0.727
40	178	0.670	0.670	90	146	0.730	0.729
42	178	0.670	0.673	92	141	0.735	0.731
44	173	0.678	0.676	94	140	0.738	0.733
46	170	0.585	0.678	96	139	0.740	0.735
48	170	0.685	0.681	98	139	0.740	0.737
50	169	0.688	0.684	100	138	0.743	0.739
52	167.5	0.690	0.687				

Si on donne dans l'équation des valeurs à t plus petites que 40, on constate que l'équation s'applique pratiquement jusqu'à $t = 30$.

La faible proportion de glycérine qui subsiste encore pendant l'intervalle de temps compris entre 30 et 40 heures est sans influence sur la variation de l'indice d'acide. Tout se passe pratiquement comme si la réaction mono-moléculaire existait seule à partir de 30 heures de cuisson. La quantité de glycérine restant n'est alors en effet que de 0,03 mol.

Si l'on cherche à représenter par une équation la partie de la courbe comprise entre 0 et 30 heures, on s'aperçoit qu'il est impossible d'obtenir une concordance rigoureuse entre les valeurs de x trouvées et calculées d'après la réaction bi-moléculaire connue et la constante: $k = 0{,}04$.

Nous nous trouvons, en effet, dans le cas particulier où les deux types de réactions mono- et bi-moléculaires sont simultanément possibles, de sorte que la courbe observée traduit l'effet total de ces deux réactions simultanées. Pendant les 20 premières heures de cuisson, la réaction bi-moléculaire domine cependant nettement et on peut entre 6 et 20 heures appliquer pour les besoins de la pratique l'équation :

(6 bis) $$\frac{1}{0.33}\,\mathrm{Log.}\left(\frac{0.12}{0.45}\cdot\frac{0.67-x}{1-x}\right) = 0.04\ t.$$

Mais il est à remarquer que les constantes sont sensiblement différentes de celles qu'exigerait la théorie, si la glycérine en excès réagissait sur l'anhydride phtalique. L'équation que l'on établirait en prenant pour constante celle qui serait calculée d'après l'ordonnée à l'origine expérimentale ($x = 0{,}49$) représenterait une courbe située bien au-dessous de la courbe expérimentale. Cette nouvelle équation donnerait pour : $t = 20$ par exemple, $x = 0{,}54$.

Or, on trouve : $x = 0{,}600$. La différence est considérable.

On voit donc que dès les premières heures de cuisson intervient déjà la réaction mono-moléculaire dont les effets s'ajoutent à la réaction bi-moléculaire théorique. Quoi qu'il en soit l'équation (6 *bis*) permet de calculer les indices d'acide entre 6 et 20 heures avec une approximation suffisante pour les besoins de la technique. A partir de 20 heures, l'équation (6 *bis*) ne représente plus la courbe. On trouve, en effet, pour $t = 24$; x calculée $= 0.590$; x trouvée $= 0{,}625$ et pour $t = 30$, on calculerait $x = 0{,}599$ et trouverait 0,685.

Il vaut mieux utiliser alors l'équation mono-moléculaire (6) qui, en effet pour $t = 22$, donnerait x calculée $= 0{,}641$ et x trouvée $= 0{,}625$.

L'erreur commise ne dépasserait pas 2 0/0 dans le calcul du rendement de l'éthérification.

Il résulte de cette étude que les cuissons techniques dont la durée est, en général, assez courte, seront les plus difficiles à suivre et les plus sujettes à anomalies (en raison de la superposition des deux réactions) justement quand les proportions d'anhydride phtalique et de glycérine seront voisines de 1 mol. du premier pour 2/3 de mol. de la deuxième.

On n'a donc absolument aucun intérêt, au contraire, à réaliser des mélanges contenant des proportions équivalentes de groupements acides et alcooliques (*)

(*) Cette étude a été poursuivie au Laboratoire de la Société Française Duco. Nous sommes heureux de remercier ses dirigeants de l'autorisation qu'ils nous ont accordée de publier ce mémoire.

N° 43. — L'établissement de la provenance d'un moût ou d'une vinasse par l'analyse chimique. (Note préliminaire); par M. V. IONESCU et L. GAAL.

(15.11.1931.)

Un des problèmes qui se posent à certains laboratoires officiels de contrôle des boissons alcooliques est celui de l'établissement de la provenance de l'alcool ou de certaines eaux-de-vie; il est intéressant dans ces cas de savoir si la boisson étudiée a été préparée à l'aide de fruits (ou de vin) ou de matières premières industrielles (à savoir céréales, pommes de terre, betteraves à sucre, mélasse à sucre de betterave).

Pour résoudre cette question, nous croyons nécessaire d'examiner aussi les produits demi-fabriqués et les déchets de fabrication. D'après leur nature, on pourra facilement déduire si pour la préparation de l'esprit, le fabricant a utilisé comme matière première des fruits, des céréales, des pommes de terre, de la mélasse, etc.

Dans ce but les meilleurs résultats sont donnés par l'examen microscopique, qui cependant n'est pas applicable dans tous les cas. C'est pour ce motif que nous avons élaboré, dans le présent travail, une méthode chimique d'analyse, dont le principe est le suivant :

« Les matières premières riches en sucre ou en amidon, d'où l'on retire de l'esprit par fermentation, laissent, après l'élimination de l'alcool, des résidus connus sous le nom de vinasses. Ces déchets laissent, par évaporation et incinération, des cendres dont la composition est identique à celle des matières premières utilisées dans la fabrication. Or, les différentes matières premières laissent par incinération des cendres avec une composition chimique différente et caractéristique. »

Du tableau I on peut facilement voir la variation du pourcentage de l'acide phosphorique et des alcalis solubles ($K^2O + Na^2O$) dans les cendres de diverses matières premières utilisées dans la fabrication de l'alcool :

TABLEAU I.

Matière première	Limites d'oscillation de P^2O^5 dans les cendres 0/0	Limites d'oscillation des alcalis solubles dans les cendres 0/0	Limites d'oscillation de SiO^2 dans les cendres 0/0
Céréales sans glumes ...	45-50	30-35	1-2
Céréales à glumes	25-35	19-24	25-30
Fruits	12-22	56-70	1-5
Betterave à sucre........	12	62	3
Pomme de terre.........	17	63	2
Mélasse à sucre de betteraves................	0,6	80	0,08

En principe donc, la méthode pour établir la provenance d'une vinasse consistera à incinérer la vinasse, à déterminer l'acide phosphorique et les alcalis solubles et à interpréter les données obtenues.

Mais du point de vue pratique la méthode présente certains inconvénients, à savoir :

a) La composition des cendres d'une vinasse ne correspond pas dans certains cas à celle de la matière première : cette composition peut être modifiée quelquefois par la présence de substances terreuses, partiellement fixes et insolubles, qui peuvent être mélangées avec la matière première.

b) L'incinération d'un moût ou d'une vinasse est souvent peu commode ; de même, l'homogénéisation de ce résidu de fabrication étant assez difficile, on ne peut pas obtenir, dans certains cas, des résultats concordants et correspondants.

c) Dans certains cas, comme par exemple dans celui des céréales à glume (l'orge et l'avoine), la méthode pourrait mener à des résultats incertains, et pour les éviter cette méthode doit être complétée par une détermination de la silice, qui constitue dans ce cas le meilleur critérium de différenciation.

La totalité de ces inconvénients peut être éliminée en déterminant l'acide phosphorique et les alcalis solubles sur les cendres obtenues par l'incinération de l'extrait liquide de la vinasse complètement fermentée. Par cette modification de la méthode on évite les sources d'erreurs mentionnées ci-dessus. Comme on peut facilement le comprendre, dans ces nouvelles conditions, la composition des cendres de l'extrait, provenant des céréales à glume (orge et avoine), devient comparable à celles des céréales sans glume (1).

La variation du pourcentage de l'acide phosphorique et des alcalis solubles dans les cendres de l'extrait d'une vinasse, provenant des matières premières de différentes origines, devrait être celle inscrite dans le tableau II s'il n'intervenait pas certains facteurs modificateurs.

TABLEAU II.

Matières premières	Limites approximatives d'oscillation de P^2O^5 dans les cendres (0/0)	Limites approximatives d'oscillation des alcalis solubles dans les cendres (0/0)
Céréales différentes (avec ou sans glumes)	45-55	30-40
Fruits différents, betteraves à sucre, pommes de terre	10-25	58-75
Mélasse à sucre de betteraves	0,6	80

Comme on peut le voir de ce tableau II, une simple détermination colorimétrique de l'acide phosphorique dans les cendres de l'extrait liquide serait suffisante pour établir si la vinasse étudiée provient de céréales, de fruits, de betteraves, de pommes de terre, ou si elle provient de mélasses. Pour différencier une vinasse de fruits, betteraves ou pommes de terre d'une vinasse de mélasse, seule la détermination de l'acide phosphorique mène aux plus concluants résultats. En échange la différenciation de la vinasse de fruits, betterave ou pommes de terre, d'une vinasse de céréales est possible aussi par la détermination des alcalis solubles (K^2O + Na^2O), comme on peut le voir dans le tableau (II), mais cette méthode, quoique précise, est moins expéditive, surtout du fait que les alcalis solubles doivent être dosées séparément, autrement les

(1) Parce que dans ces conditions la silice contenu dans la glume, étant insoluble, ne passe pas dans l'extrait.

valeurs qui expriment la somme de ces alcalis, ne peuvent être calculées.

La méthode ainsi modifiée — c'est-à-dire effectuée sur les cendres de l'extrait et non sur celles de la vinasse, — présente, elle aussi, un inconvénient, à savoir que l'acide phosphorique total de la matière première ne pourra pas se trouver complètement en solution (dans l'extrait) (2).

C'est pour ce motif que des recherches en cours ont pour but d'établir la composition en acide phosphorique (et alcalis solubles) des cendres de l'extrait soluble de vinasses de différentes provenances.

Sur la base de ces données expérimentales nouvelles, les valeurs —, inscrites dans le tableau provisoire ci-dessus, (II), — seront modifiées et interprétées.

De même ces recherches en cours auront aussi pour but de trouver un nouveau critérium plus expéditif et peut-être plus sûr de différenciation des vinasses; ce critérium nous le chercherons dans la variation de l'alcalinité totale ou soluble des cendres de l'extrait liquide ou de celles des vinasses mêmes.

Par cette méthode modifiée, encore en cours de perfection, nous avons donc la possibilité d'établir si les moûts ou les vinasses appartiennent aux catégories suivantes de matières premières :

a) Céréales (de toutes sortes);

b) Fruits, betterave, pomme de terre;

c) Mélasse à sucre de betterave.

Du point de vue qui nous intéresse il est plus nécessaire de classer la provenance d'une vinasse dans l'une des catégories suivantes :

a) Matières premières de grande industrie (céréales, betterave, pomme de terre, mélasse).

b) Fruits.

Notre méthode répond partiellement à ces nécessités. Elle sera, pour cette raison, complétée, comme nous le verrons prochainement par une méthode de différenciation d'une vinasse de fruits d'avec celles de betteraves ou de pommes de terre.

(Institut de recherches agronomiques de Roumanie,
Station chimique agronomique de Cluj.)

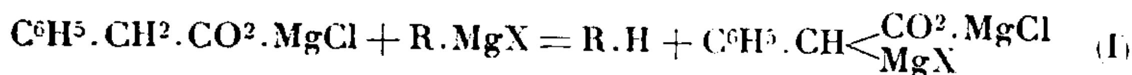
(2) L'acide phosphorique d'origine pectinique sera complètement solubilisé; mais le reste de l'acide phosphorique d'origine protéique ne sera pas entièrement solubilisé par fermentation; partiellement il restera comme acide phosphorique organique. De même l'acide phosphorique minéral solubilisé sera consommé et sortira de la solution par suite de la formation de la levure. (Voir aussi sur cette question *Chem. Centralblatt*, 1931, t. II, p. 2230).

N° 44. — Sur la vitesse de dégagement des hydrocarbures engendrés à partir du phénylacétate chloromagnésien et des dérivés organomagnésiens aliphatiques; par MM. D. IVANOFF et A. SPASSOFF.

(3.12.1931.)

La faible acidité manifestée par le CH^2 du phénylacétate chloromagnésien permet de mesurer approximativement la force de liaison entre le radical R et le groupement MgX des magnésiens mixtes, toutes les fois que l'hydrocarbure RH est gazeux à la température ordinaire. Il suffit de mesurer les vitesses de dégagement de ces hydrocarbures dans des conditions identiques. Le classement des forces de liaison est le suivant : $CH^3 > i\text{-}C^4H^9 > \text{sec.}C^4H^9 > n\text{-}C^3H^7 > C^2H^5 > i\text{-}C^3H^7$.

En étudiant l'action du phénylacétate chloromagnésien, $C^6H^5.CH^2.CO^2.MgCl$, sur divers organomagnésiens aliphatiques, nous avons observé que le dégagement gazeux qui accompagne la réaction :



$$C^6H^5.CH^2.CO^2.MgCl + R.MgX = R.H + C^6H^5.CH{<}\begin{matrix}CO^2.MgCl\\MgX\end{matrix} \qquad (I)$$

ne s'effectue pas toujours avec la même vitesse.

Parallèlement, il se produit aussi, dans une certaine mesure, la réaction normale qui conduit à la formation de l'alcool tertiaire correspondant :



$$C^6H^5.CH^2.CO^2.MgCl + 2RMgX = C^6H^5.CH^2.C(R)^2.O.MgX + O.(MgX)^2 \qquad (II)$$

il était intéressant de mesurer la vitesse de réaction I, à deux fins. Tout d'abord, trouver le réactif de Grignard qui réagisse le plus rapidement possible et qui fournisse avec le meilleur rendement le complexe I, lequel, après carbonatation, est transformé en acide phénylmalonique. D'autre part, puisque cette réaction, à notre avis, dépend de la force de liaison du radical R avec le groupe magnésyle, -MgX, elle donnerait, en même temps, toutes choses égales d'ailleurs, une mesure de cette force de liaison. Plus la force de liaison entre R- et -MgX est forte, plus lente sera la vitesse de la réaction I, et l'inverse aura lieu pour la réaction II.

Presque tous les composés à hydrogène actif, comme les alcools, le malonate d'éthyle, le phénylacétate d'éthyle (2), le monochloracétate d'éthyle (3) réagissent, avec les dérivés organomagnésiens, très vite, sinon d'une manière explosive, et, à cause de cela, ils ne conviennent pas pour de telles mesures. Par contre, la réaction ...carboxylate ci-dessus est modérée et peut être soumise à ...s.

...SPASSOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. **49**, p. 19.
...SPASSOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. **49**. p. 375.

Le gaz a été mesuré à des intervalles de temps égaux et toujours dans les mêmes conditions.

Les essais ont été faits avec les réactifs suivants : $CH^3.MgI$, $C^2H^5.MgBr$, n-$C^3H^7.MgBr$, i-$C^3H^7.MgBr$, i-$C^4H^9.MgBr$ et *sec.*-$C^4H^9.MgBr$.

En considérant les résultats obtenus, on peut, semble-t-il, dresser la liste suivante, dans le sens des forces de liaison décroissantes :



$$CH^3 > i\text{-}C^4H^9 > sec\text{-}C^4H^9 > n\text{-}C^3H^7 > C^2H^5 > i\text{-}C^3H^7$$

Partie expérimentale.

Mode opératoire. — Chaque essai de magnésien est fait sur 2/10 mol./gr. de $C^6H^5.CH^2.Cl$ (25gr,3). On prépare le magnésien toujours dans le même ballon de 400 cm³ comme il suit : le chlorure de benzyle est dissous dans 50 cm³ d'éther et, après que la réaction est amorcée, il est ajouté au magnésium, goutte à goutte, dans un intervalle de 50 minutes. L'entonnoir à robinet est lavé avec 15 cm³ d'éther et on chauffe à la lampe électrique pendant 30 minutes. Le ballon est refroidi à 0°, pendant 5 minutes, et carbonaté à cette température, en vase clos (4), avec un vif courant de gaz carbonique sec. On fixe ainsi au cours de 5 à 7 minutes, 1800 cm³ de gaz et non pas la quantité théorique, afin que le carboxylate $C^6H^5.CH^2.CO^2.MgCl$ reste dissous dans le milieu. On agite encore

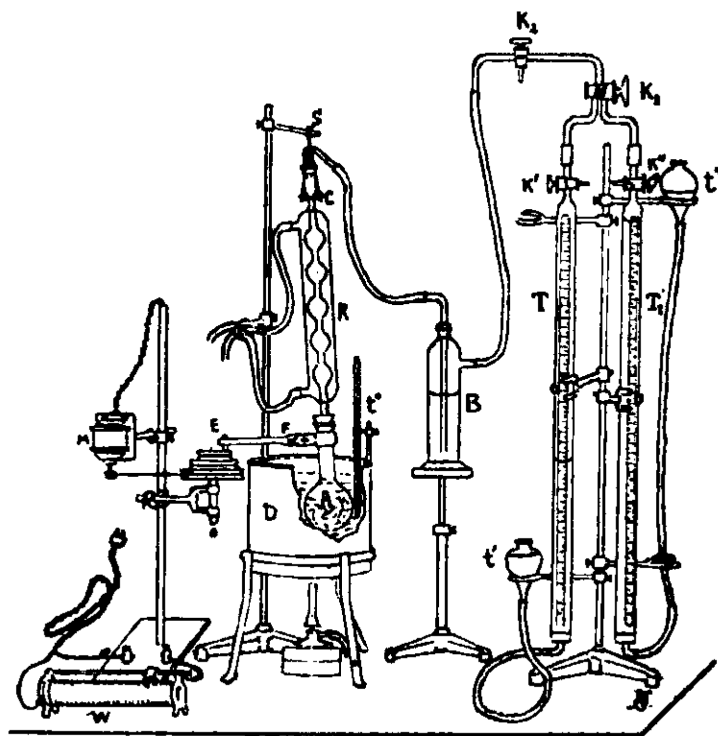


Fig. 1.

(4) D. Ivanoff, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 287.

pendant 5 minutes pour fixer tout le gaz carbonique de l'atmosphère du ballon et celui dissous dans l'éther.

Pendant que ces manipulations sont en cours, on prépare le magnésien aliphatique à partir du dérivé bromé correspondant, sauf pour le CH^3MgI, en opérant sur 0,075 mol./gr. de bromure d'alcoyle et 30 cm^3 d'éther. Cette proportion des deux réactifs de Grignard a été trouvée la plus commode : le volume du gaz dégagé n'est pas grand, la vitesse de son dégagement permet de retenir entièrement les vapeurs d'éther entraînées et enfin, la lecture du volume gazeux se fait très aisément.

Il a été tenu compte du rendement de préparation de ces organomagnésiens, d'après les tables de H. Gilman, E. A. Zoellner et J. B. Dickey (5), de sorte que tous les essais sont faits avec des quantités équivalentes.

On mélange vite les deux réactifs ; le ballon est plongé dans un thermostat d'eau à 34°, et adapté à un puissant réfrigérant ascendant R, suspendu au point S (*fig.* 1). Le ballon est soumis à un mouvement régulier de va et vient (40 oscillations à la minute), au moyen d'un moteur à excentrique. Le gaz barbote à travers un flacon laveur à acide sulfurique concentré B (garni de la même quantité pour chaque essai), où il est débarrassé des vapeurs d'éther, et va ensuite dans l'eudiomètre.

Après de longs tâtonnements, nous nous sommes arrêtés à l'eudiomètre suivant : il est composé de deux tubes de verre T et T_1, munis de robinets K′ et K″.

Les tubes sont gradués en cm. linéaires (1 cm. = 3^{cm^3},13) et chacun porte un réservoir de niveau *t′* et *t″*. Les deux robinets de l'eudiomètre sont reliés avec un tube qui porte deux autres robinets : l'un, K_1, à quatre voies, et l'autre, K_2, à trois voies. Le dernier robinet permet de mettre en communication le ballon générateur du gaz, soit avec l'eudiomètre, soit avec l'atmosphère. Pendant les deux premières minutes, alors que le ballon prend la température du thermostat, le dégagement du gaz est irrégulier et on le laisse sortir dans l'atmosphère par le robinet K_2. Puis on ferme ce robinet et le gaz va, sous la pression ambiante, dans un des tubes mesureurs. On fait la lecture du volume chaque minute.

Pour *i*-C^3H^7.MgBr et C^2H^5.MgBr le débit du gaz est assez important et alors on se sert, alternativement, chaque minute des deux tubes : pour les autres organomagnésiens, un seul tube suffit.

Quand un des tubes est rempli de gaz, celui-ci est chassé en retirant le robinet correspondant K′ ou K″ et soulevant le réservoir de niveau.

Pour toutes ces manipulations, il faut deux opérateurs. On note la température du laboratoire et la pression barométrique, et le volume du gaz est réduit à 0° et 760 mm.

Pour chaque organomagnésien, on a fait deux ou trois essais et pris la moyenne.

(5) *J. Am. chem. Soc.*, 1929, t. 51, p. 1576.

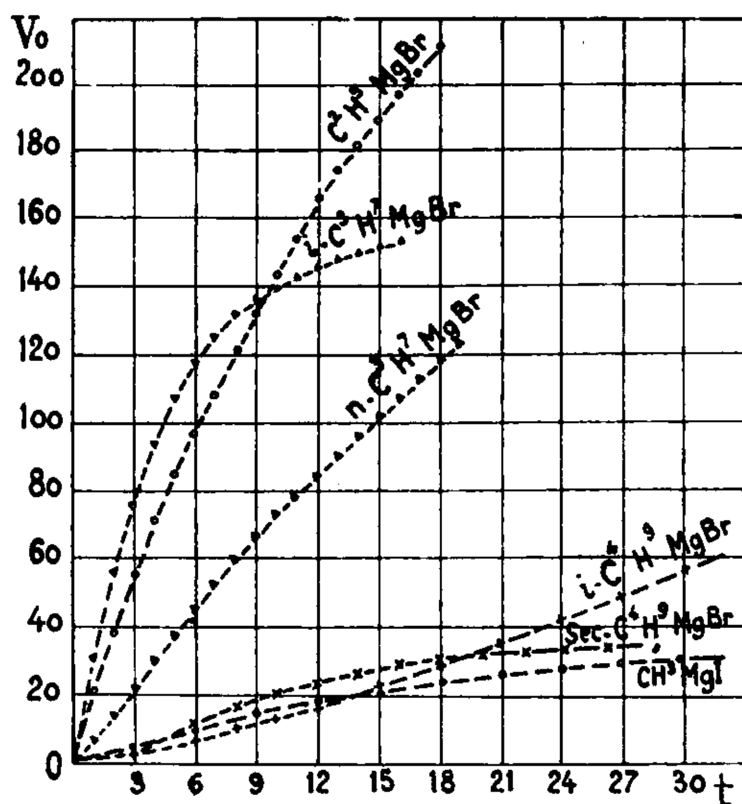


Fig. 2.

Les résultats sont consignés dans le diagramme ci-dessus (*fig*. 2) qui a pour ordonnées les volumes gazeux en cm. linéaires, et pour abscisses les temps en minutes.

(Université de Sofia, Faculté des Sciences.)

N° 45. — Sur quelques transformations du cyanogène. Polymérisation et action sur le carbonate de potassium et l'amidure de sodium; par MM. A. PERRET et A. KRAWCZYNSKI.

(6.12.1931.)

La vitesse de polymérisation du cyanogène dépend dans une très forte mesure des actions de surface exercées par les solides avec lesquels il est en contact. Cependant dans les cas où une réaction chimique est susceptible de se produire entre eux, elle est précédée d'une polymérisation se déclanchant à une température inférieure à celle du commencement la de réaction.

Avec l'amidure de sodium la polymérisation est suivie d'une transformation graduelle en cyanamide et cyanure.

Les conditions de formation de ce gaz à partir des éléments ont été jusque tout récemment fort mal connues. Wallis (1) en 1906,

(1) Wallis, *Lieb. Ann.*, 1906, t. **345**, p. 353.

publia une mise au point de la question et par les résultats de ses expériences sur l'action de l'arc électrique à courant continu et de la décharge à haute tension en atmosphère d'azote avec électrodes de carbone, conclut à l'impossibilité de la formation de ce composé à partir de ses éléments; Berthelot (2) en 1907 parvient à la même conclusion. Les récentes expériences de Briner et Deshusses (3) conduisent au même résultat, même dans le cas de l'emploi d'oxyde de carbone et d'oxyde azotique. Pour ces auteurs dont les expériences ne mettaient en jeu que la seule action de la température jusqu'à 1500° C, l'impossibilité de réaliser cette synthèse devrait être attribuée à la grande vitesse de décomposition du cyanogène formé. Par contre, la très récente communication de K. Peters (4) démontre d'une façon définitive la possibilité de synthèse directe du cyanogène sous l'action de la décharge électrique dans une atmosphère gazeuse à basse pression et constamment renouvelée.

Ce résultat est d'une grande importance parce qu'il permet d'exclure du mécanisme de la formation du cyanogène, l'acide cyanhydrique dont la présence avait été considérée jusqu'alors comme l'intermédiaire nécessaire.

Le domaine d'existence de ce composé est assez étendu malgré la valeur fort élevée et négative de sa chaleur de formation.

A la pression d'une atmosphère et à la température ordinaire, il peut se conserver indéfiniment, si on a soin de le soustraire à l'action de la vapeur d'eau et de la lumière ultraviolette. D. Berthelot (5) a montré que sous l'action de ces radiations, en quelques secondes déjà, il y a une abondante formation de paracyanogène, sans trace de décomposition en carbone et azote. Par contre, la variation simultanée de la pression et de la température permet de percevoir l'instabilité chimique de cette molécule en l'absence de ces radiations. Briner et Wroczynski (6) ont observé le commencement de polymérisation à 220° C sous une pression de 300 atm., tandis que cette température de polymérisation commençante se trouve vers 310° à la pression d'une atm. Dans ces conditions il n'y a également pas de décomposition du cyanogène en ses éléments.

L'intervalle de température où la polymérisation se manifeste est limité sous la pression d'une atmosphère de 310 à 860° C. A cette dernière température Troost et Hautefeuille (7) ont montré que le paracyanogène est complètement « dépolymérisé ». Cependant au delà de 500° C, parallèlement à la polymérisation, la température a pour effet de déclencher la décomposition spontanée en carbone et azote. La vitesse de cette transformation est pratiquement nulle au-dessous de 500° mais croît assez rapidement au delà de 550° C. L'inertie chimique opposée à cette décomposition en l'absence de catalyseurs est cependant considérable. On peut constater la persistance de concentration en cyanogène pendant des heures à des

(2) Berthelot, *C. R.*, 1907, t. **144**, p. 354.
(3) Briner et Desbusses, *Helv. chim. Acta*, 1930, t. **13**, p. 629.
(4) K. Peters, *Naturwiss*, 1931, t. **19**, p. 1169.
(5) D. Berthelot, *C. R.*, 1910, t. **151**, p. 314.
(6) Briner et Wroczynski, *C. R.*, 1910, t. **151**, p. 314.
(7) Troost et Hautefeuille, *C. R.*, 1868, t. **66**, p. 795.

températures de l'ordre de 1000° C, qui sont beaucoup plus grandes que celles correspondant aux valeurs calculées en appliquant l'équation de Nernst à l'équilibre : $2C + N^2 \rightleftarrows C^2N^2 - 71{,}500$ cal.

D'autre part, les effets de la catalyse de contact sont également très notables dans la polymérisation qui s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur : son ordre de grandeur a été établi par le calcul en appliquant à la formule de van't Hoff les valeurs de la tension de dissociation du paracyanogène observées par Troost et Hautefeuille. On parvient au résultat :



$$(CN)^x \rightleftarrows C^2N^2 - 50.000 \text{ cal.}$$

Cette transformation catalytique avait déjà été utilisée par ces mêmes auteurs pour parvenir au paracyanogène pur en faisant passer du gaz cyanogène sur du cyanure mercurique à haute température. La volatilisation du mercure permettait d'isoler un paracyanogène exempt de composant minéral.

En règle générale toutes les réactions d'oxydations du cyanure par voie sèche conduisant au cyanogène s'accompagnent de quantités importantes de la forme polymérisée. Nous avons en particulier observé que l'action du chlore sec sur le cyanure de potassium (*) à 400° conduit à peu près exclusivement à la formation du paracyanogène accompagné d'une très petite quantité de chlorure cyanurique. On peut donc conclure ici que la vitesse de polymérisation est beaucoup plus grande que celle de la fixation du chlore sur le cyanogène et il est très vraisemblable que dans ces conditions le chlorure de potassium finement dispersé en raison même de son mode de formation exerce une action catalytique intense. Récemment A. Gislon (8) a donné une description détaillée de l'effet catalytique exercé par les cyanures complexes du fer et leurs produits de dégradation thermique sur la polymérisation du cyanogène. Cette transformation se produisant dans des conditions fort variées au-dessus de 300°, nous avons fait une série d'expériences pour les préciser et examiner leurs relations avec l'aptitude réactionnelle du cyanogène.

Partie expérimentale.

Le cyanogène utilisé dans nos recherches fut toujours préparé par chauffage du cyanure de mercure. Cependant comme le dégagement du gaz est assez lent si l'on ne chauffe pas très fort, nous avons mélangé au sel de mercure un poids égal de verre pulvérisé dont la présence l'accélère et réduit la formation du paracyanogène. L'emploi de ce mélange rend la préparation du gaz aussi aisée que le recours à l'addition de sublimé recommandée par K. A. Hoffmann. L'absorption du gaz ainsi préparé dans la potasse caustique montre sa parfaite pureté en présentant des teneurs comprises entre 99,7 à 99,9 0/0. Par suite de la difficulté d'éviter les

(*) Les résultats des recherches entreprises sur cette question feront l'objet d'une prochaine note.

(8) Gislon, *Thèse Strasbourg*, 1931.

espaces morts des appareils de mesure et d'absorption, on peut admettre que la méthode conduit à un gaz exempt d'azote.

Etude de la polymérisation.

Pour en suivre la marche en fonction du temps, nous avons employé la méthode manométrique. La diminution de pression à volume constant permet de calculer le nombre de cm^3 de cyanogène ayant subi la polymérisation. Un prélèvement de gaz en fin d'expérience permet de s'assurer que pendant la durée de celle-ci le gaz n'a pas subi de transformation en carbone et azote. L'appareil comprend une ampoule de verre servant de chambre de réaction et placée à l'intérieur d'un four électrique tubulaire. Elle est solidaire d'un réservoir à cyanogène placé à l'extérieur et communiquant d'autre part à un manomètre. En outre en dérivation sont montés un absorbeur à P^2O^5 et un tube muni de robinets tout à fait étanches, permettant la communication avec la trompe à vide ou avec le générateur à cyanogène. Le volume du gaz utilisé variait entre 100 et 120 cm^3.

a

Cas du verre de Thuringe	t = 440-450° C
Surface de contact	environ 25 cm^2
Pression initiale de (CN)^2	= 302 mm.
Pression finale de (CN)^2	= 288 mm.
Volume de l'appareil	114 cm^3 à 17°
Volume de (CN)^2 polymérisé	2,1 cm^3, 17°, 760 mm.
Durée de l'expérience	200 heures

La vitesse de polymérisation est très faible et au bout de 100 h. elle est déjà pratiquement nulle. La transformation s'arrête spontanément lorsque le verre est recouvert d'un enduit continu de paracyanogène sans que dans ces conditions il ne se manifeste d'autocatalyse.

b) Verre de Thuringe pulvérisé.

L'action exercée par les parois de l'ampoule est vraisemblablement proportionnelle à l'étendue de la surface. Pour vérifier ce point, nous avons introduit dans une ampoule identique un gramme de verre très finement pulvérisé. Toutes les autres conditions étant maintenues les mêmes, on parvient aux résultats suivants :

Pression initiale du (CN)^2	452 mm.
Pression finale du (CN)^2	400 mm.
Durée de l'expérience	115 heures
Volume de l'appareil	118 cm^3
Volume de cyanogène polymérisé	8,1 cm^3. 17° C, 760 mm.

La progression de la transformation est dans le cas d'emploi d'une grande surface catalysante sensiblement plus rapide et d'autre part se fait avec une vitesse décroissant régulièrement avec le temps.

c) Action du quartz pulvérulent.

Dans l'ampoule de l'appareil précédent, on a introduit un gramme de quartz finement divisé et obtenu les résultats suivants :

Pression initiale de (CN)^2	471 mm.
Pression finale du (CN)^2	453 mm.
Durée totale	68 heures

Pour un volume de 115 cm³, la contraction correspond à la polymérisation de 2cm³,7 de gaz. Comme depuis 20 heures avant la cessation de l'expérience l'état stationnaire se trouvait atteint, on peut conclure que le quartz catalyse beaucoup moins cette réaction que le verre de Thuringe.

d) L'expérience a montré que les sels sont susceptibles d'exercer une réaction catalytique d'un ordre de grandeur tout différent de celui qui fut observé dans les cas précédents et nous avons été amenés à étudier particulièrement le cas du cyanure et du carbonate de potassium.

Action du cyanure de potassium à 440° C.

L'ampoule de l'appareil contient 1 gr. de CNK desséché sur P^2O^5.

Pression initiale de $(CN)^2$	385 mm.
Pression finale de $(CN)^2$	60 mm.
Durée	46 heures

En fin d'expérience on a élevé la température à 500° pendant 20 heures sans constater de variation de pression. Le volume de l'appareil ayant la valeur de 120 cm³, le nombre de cm³ de gaz disparus est de 85.

Le cyanure est recouvert d'un enduit brun noir, sa solution aqueuse est brune et présente une petite quantité d'une matière noire insoluble, qui n'est pas autre chose que du paracyanogène. La grandeur de l'effet de polymérisation faisait supposer l'éventualité d'une réaction chimique entre le cyanure et le gaz. C'est pourquoi nous avons effectué le dosage du potassium et du cyanure présent dans la substance recueillie pour vérifier cette hypothèse

Dosage K. Subst., 0g2995 ; $SO^4K^2 = 0,3366$; K 0/0 = 50,5. — Dosage (CN). Subst., 0g3057 ; Vol. NO^3Ag $n/10 = 35,92$ cm³ CN 0/0 = 30,5. — K 0/0 : CN 0/0 = 50,5 : 30,5 = 1,6. Rapport théorique = 1,5.

La valeur du rapport montre un défaut d'anion cyanure par rapport au cation potassium. Cependant la solution présentant une partie insoluble, on peut admettre que ce rapport se trouve faussé par le fait d'une extraction incomplète du sel enrobé dans le paracyanogène.

La recherche de cyanamide est négative. On peut donc conclure que la polymérisation du cyanogène sur le cyanure de potassium à 440° ne s'accompagne pas d'une altération de l'action cyanure.

Action du carbonate de potassium anhydre.

La dessiccation du carbonate a duré 6 jours à 170° sur P^2O^5. Le sel est introduit dans l'ampoule de réaction à l'état pulvérisé. La polymérisation se manifeste déjà vers 120° par un brunissement du carbonate en même temps que par une diminution de la pression. Cependant au bout de 23 heures, la pression n'a varié que de 591 à 518 mm. pour un volume de 155 cm³, tandis que la température dans cet intervalle a passé de 15 à 190°. Le gaz au bout de cette durée consiste en cyanogène pur.

Par contre, dans une nouvelle durée de 29 heures, pour des températures variant de 190 à 370°. la pression augmente de 48 mm.

L'analyse du gaz indique une teneur en CO^2 de 48,3 0/0, pour 49,5 0/0 de cyanogène (*). Il y a en outre 1 à 2 0/0 de gaz non absorbable dans la potasse correspondant vraisemblablement à de l'azote. On élimine les produits gazeux par la trompe et réintroduit du cyanogène frais à la pression de 620 mm. Au bout de 18 heures à la température de 420° la pression devenue stationnaire s'élève à 612 mm. La composition de la phase gazeuse est la suivante 50,5 0/0 $(CN)^2$ et 47,5 CO^2.

Le produit solide est fortement coloré en brun, et sa solution aqueuse présente une intense fluorescence verte.

Dosage de cyanure. — Subst., 0gr,6960. Vol. NO^3Ag $n/10$, 23cm3,1 ; CNK 0/0, 21,6.

La recherche qualitative de la cyanamide fut négative. On peut donc conclure ici à une réaction chimique nette précédée d'une polymérisation du cyanogène, mais dont le déclanchement n'a lieu qu'au-dessus de 200° C. La réaction a lieu entre le cyanogène polymérisé et le carbonate comme le prouve l'augmentation de pression observée dans la deuxième phase de l'expérience et peut se représenter par le schéma :



$$CO^3K^2 + (CN)^x \rightarrow CNK + CNOK + CO^2$$

C'est le gaz carbonique formé qui doit provoquer cet accroissement de pression. Il est vraisemblable d'ailleurs de penser que dans chaque intervalle de température où cette réaction fut étudiée, la transformation primaire du cyanogène fut sa polymérisation et que c'est uniquement sous cette dernière forme qu'il prend part à la réaction.

Cette interprétation est conforme au fait qu'en fin de réaction le produit solide est encore recouvert de l'enduit brun de paracyanogène sans que le carbonate soit totalement transformé.

II. *Action du cyanogène sur l'amidure de sodium.*

L'étude de cette réaction est susceptible d'apporter un complément important à la connaissance des conditions dans lesquelles le groupement =N-CN peut apparaître.

En chimie minérale on y parvient par la réaction de l'azote moléculaire à haute température sur les carbures principalement alcalino-terreux, ou bien par action du gaz ammoniac sur les carbonates de ces mêmes éléments. La théorie de la réaction industrielle de la formation de la cyanamide calcique est définitivement au point depuis les importantes recherches de Franck et Bodea (9) sur la réaction du nitrure de calcium avec le carbure. La mesure de la variation de pression en fonction de la température a permis de montrer que l'apparition de cyanamide est précédée d'une libération de l'azote du nitrure qui se transforme en carbure et que dès lors la cyanamide s'obtient par l'habituelle réaction d'azotura-

(*) Le dosage du cyanogène est effectué par titrage argentométrique du cyanure formé lors de l'absorption du mélange gazeux dans la potasse caustique.

(9) Franck et Bodea, *Z. angew. Chemie*, 1931, p. 379.

tion. Ces constatations ont le mérite d'écarter définitivement l'hypothèse de la formation intermédiaire du nitrure dans l'azoturation du carbure de calcium.

Les recherches que nous avons entreprises avaient pour but de caractériser l'aptitude de l'atome d'azote de l'amidure à donner la configuration =NCN, ceci dans des conditions différentes de celles de la réaction célèbre de Castner (*). L'aptitude réactionnelle du cyanogène est assez souvent analogue à celle des halogènes, mais cependant on pouvait attendre la formation de cyanamide comme résultat d'une substitution d'un des atomes d'hydrogène de l'amidure de sodium.

Partie expérimentale.

Quelques essais d'orientation nous out montré la grande importance de la température sur l'orientation de la réaction et c'est précisément pour cette raison que nous avons débuté en faisant agir le cyanogène sur l'amidure de sodium jusqu'à la température de 105-110° C.

L'amidure utilisé avait été préparé au laboratoire dans de bonnes conditions et nous n'avons utilisé que les échantillons à peu près exempts d'hydrure. Le cyanogène pur et sec a été obtenu par le procédé décrit plus haut et la réaction a été conduite dans un appareil identique à celui ayant servi aux essais de polymérisation.

La température de 100–110 ° C est obtenue par un four électrique dans lequel est placée l'ampoule contenant 1 gr. d'amidure pulvérisé. Le volume total de l'appareil rempli de $(CN)^2$ = 190 cm³.

Pression initiale du $(CN)^2$	460 mm. Hg
Durée de la reaction..........................	16 heures
Pression finale..............................	548
Volume réduit du $(CN)^2$ absorbé	25 cm³

L'action du cyanogène sur l'amidure commence à se manifester nettement vers 90° C. Au-dessous elle semble être extrêmement lente. L'amidure est rapidement recouvert d'un enduit brun dont l'intensité de coloration croît avec le temps. Cependant il conserve son état pulvérulent.

En fin d'opération l'analyse de la phase gazeuse a montré qu'elle ne consistait qu'en cyanogène pur.

Le produit solide par contre est presque entièrement soluble dans l'eau en donnant une solution brune.

La recherche de la cyanamide est négative tandis qu'on ne constate que des traces de cyanure ($<$ 0,1 0/0).

On peut conclure que la première phase de la réaction consiste uniquement en une polymérisation du cyanogène. Seulement dans ces conditions, elle s'est déclanchée à une température très basse et l'on peut admettre que c'est là une transformation précédant la réaction chimique mais provoquée par les mêmes facteurs, dont l'intensité est réduite par l'insuffisance de la température.

1° Température variant de 120 à 205° C.

(*) D. R. P., n° 149678.

L'expérience est exécutée dans le même appareil que précédemment. Poids matière : 1 gr. Pression initiale de (CN^2) : 610 mm.

Par suite de l'élévation de la température, la réaction change d'allure ; jusqu'à 120° tout est encore analogue au cas précédent. Cependant dans l'intervalle de 120° à 190°, il y a un dégagement de produits gazeux provoquant une montée de pression de 60 mm., ensuite on observe une décroissance régulière tout en maintenant la température à 205° pendant 12 heures. Pression en fin d'expérience : 445 mm.

Dans les parties froides de l'appareil, il apparaît un peu de dépôt brun noir résultant de l'action de NH^3 sur le cyanogène décrit par Jacobsen et Emmerling (10).

L'analyse des gaz montre qu'il y a 35 0/0 de non-absorbable par la potasse, constitués par un mélange d'hydrogène et d'azote (*) ou celui-ci est le composant principal. Dans la partie adsorbée il y a surtout de l'ammoniac à côté de quelques 0/0 de cyanogène ou de cyanure d'ammonium.

L'amidure par contre est transformé ici en une masse ayant subi la fusion et de couleur jaune brun clair.

Le dosage de cyanure par argentométrie en indique une teneur de 3 0/0, tandis que la teneur en cyanamide, dosée par le nitrate d'argent ammoniacal, atteint 12,5 0/0.

2° Nous avons repris sur un autre échantillon d'amidure cette même réaction jusqu'à 175°C. Chauffage lent jusqu'à 175° et maintenu 12 heures à cette température :

0,5 g. NH^2Na $V = 160$ cm³ p $(CN)^2 = 605$ mm. Hg

Pression des gaz en fin d'expérience : — 455 mm. Hg.

En fin d'expérience le gaz a la composition suivante :

$(CN)^2 = 62$ 0/0 $NH^3 = 30$ 0/0 non absorbable = 8 0/0

formé principalement par de l'azote.

Comme dans l'expérience précédente, l'amidure est recouvert d'un enduit noir à 105° et persistant jusqu'à la fin de l'expérience.

Les dosages de cyanure et cyanamides donnent les résultats suivants :

Subst.	0g6573	NO^3Ag $n/10 = 14,1$	CNNa 0/0 = 10,5
—	—	NO^3Ag $n/10 = 20,0$	CN^2Na^2 0/0 = 13,1

La réaction chimique se déclanche dans l'intervalle compris entre 105 et 175° C, et suivant la vitesse de chauffage, les proportions de cyanure et de cyanamide sont modifiées.

3° La température est élevée jusqu'à 340° C mais précédée d'un arrêt à 175° C. La durée du chauffage de 15° à 175° est de 5 heures.

Celle du chauffage de 175° à 340° de 12 heures.

Poids de substance = 1 g. Vol. $(CN)^2 = 170$ cm³ $p = 355$ mm.

(10) Jacobsen et Emmerling, *D. ch. G.*, 1871, t. 4, p. 947.

(*) Dosé argentométriquement après absorption dans HOK d'après Wallis, *loc. cit.*

L'analyse des gaz en fin de réaction montre la disparition totale du $(CN)^2$. Les autres composants sont NH^3 et N^2 avec seulement des traces d'H^2.

Les dosages de cyanure et cyanamide donnent les valeurs suivantes :

Subst. 0g1420	NO^3Ag $n/10$ = 6,18 cm^3	CNNa 0/0 = 21,8 0/0
	NO^3Ag $n/10$ = 12,25 cm^3	CN^2Na^2 0/0 = 37,2

L'effet de la température est donc d'augmenter notablement le taux de transformation de l'amidure sous l'action du cyanogène.

4° Influence de la vitesse du chauffage.

Nous avons répété l'expérience précédente mais en élevant rapidement la température par l'introduction de l'ampoule de réaction dans le four préalablement amené à la température de 340° C.

Poids subst. 0,5 g. Vol. 170 cm^3 p $(CN)^2$ = 592 mm.

en 22 minutes l'augmentation de pression correspond au dégagement de 40 cm^3 de gaz et ensuite on constate une contraction régulière.

L'analyse du gaz après une durée de réaction de 22 heures montre la présence de 70 0/0 de NH^3, la disparition complète du (CN^2) et l'apparition de 35 0/0 N^2 et quelques 0/0 d'hydrogène. Les dosages de cyanure et cyanamide donnent les valeurs suivantes :

Subst. 0g3200	NO^3Ag $n/10$ = 6,54 cm^3	CNNa 0/0 = 9,5
	NO^3Ag $n/10$ = 14,4 cm^3	CN^2Na^2 0/0 = 19,4

Ces résultats font voir que la transformation de l'amidure en cyanure et cyanamide passe par la formation de formes peu stables sous l'action de la température. La durée de vie de ces formes semble exercer un effet très important sur le rendement qui, pour la même température limite, diminue quand on élève rapidement la température.

5° Influence du volume du cyanogène disponible.

Dans toutes les expériences décrites, le cyanogène a été employé en quantités inférieures à 1/2 mol. (CN^2) pour une mol. NH^2Na. On pouvait attendre, en augmentant la proportion de ce gaz, une transformation plus complète.

Nous avons employé le même appareil, mais nous avons réintroduit du cyanogène après avoir eu soin d'éliminer le gaz résiduaire de la transformation partielle précédente, tout en conservant le même résidu solide. Nous n'avons pas dépassé la température de 340°, car au delà, en plus d'une attaque dangereuse du verre par les produits de réaction, nous avons constaté que le cyanogène agissait à peu près uniquement comme le carbone dans la reaction de Castner.

D'autre part, nous avons eu soin d'adopter un mode de chauffage lent, pour éviter la décomposition trop rapide des produits intermédiaires peu stables.

Poids NH^2Na employé = 0g,7 Vol. $(CN)^2$ = 170 cm^3 p = 600 mm.

Le deuxième remplissage a lieu après 24 heures. Dans la pre-

mière phase on a constaté les mêmes variations que dans les cas précédents, tandis que dans la deuxième on ne constate qu'une très forte contraction régulière dans laquelle la pression passe de 660 mm. à 180 mm. Le gaz résiduaire contient un peu de NH^3 et de $(CN)^2$ et de l'azote. On effectue un troisième remplissage avec du $(CN)^2$ frais, mais après 24 heures, la pression n'a subi qu'une insignifiante variation et le gaz est du cyanogène pur. La réaction est déjà pratiquement terminée après deux remplissages correspondant à la mise en jeu de 1/2 mol. (CN^2) pour 1 mol. NH^2Na.

Le produit solide est coloré en brun foncé. Son analyse indique les teneurs suivantes :

Subst. = 0g,2850	NO^3Ag $n/10$ = 18,66 cm³	CNNa 0/0 = 32,1
	NO^3Ag $n/10$ = 14,6 cm³	CN^2Na^2 0/0 = 22,4

Nous avons cherché à faire un bilan plus complet de la transformation en faisant un dosage de sodium, qui permet de calculer la teneur en amidure inchangé.

Subst. = 0g,1459 SO^4Na^2 = 0g,1970 Na 0/0 = 43,70

Cette valeur conduit à admettre une teneur de 28,1 0/0 en amidure. Le bilan de la composition du produit solide serait donc : CNNa 0/0 32,1, CN^2Na^2 0/0 22,4, NH^2Na 0/0 28,1 et paracyanogène 0/0 17,4. Nous tenons à faire remarquer que ces nombres se calculent à partir de 0/0 de sodium, qui diminué de la valeur correspondant à la teneur en cyanure et cyanamide donne une valeur devant nécessairement correspondre à un composé sodé. On peut du reste facilement concevoir que la transformation parvienne à un état stationnaire sur la composition duquel le cyanogène n'a plus d'action, car par la progression de la réaction, l'amidure est enrobé dans le cyanure et la cyanamide, et soustrait ainsi à l'action du gaz ou de son polymère.

Cependant il est certain que le paracyanogène est composant du produit final, car il est coloré en brun noir et donne par dissolution une solution très foncée. Cependant il y aurait lieu de ne pas exclure du champ des possibilités l'existence d'un sel de Na du composé d'addition de l'ammoniac avec le cyanogène mais ne pouvant, ni le caractériser qualitativement, ni le doser, nous pensons ne pas faire de simplification trop hardie en admettant que les valeurs calculées plus haut correspondent à la composition très vraisemblable du produit.

D'autre part, dans ces conditions la proportion de cyanure dépasse notablement celle de la cyanamide. Les résultats des dosages démontrent qu'en règle générale dans nos essais la cyanamide doit être considérée comme étant le produit primaire d'action du cyanogène sur l'amidure de sodium. Le résultat de ce dernier essai montre que l'augmentation de la quantité de cyanogène mis en œuvre augmente la teneur en cyanure. Ayant pu faire des constatations analogues dans plusieurs essais effectués dans des conditions semblables, on peut conclure qu'à la température de 340°, le cyanogène agit comme agent de carburation de la cyanamide de sodium suivant le schéma :



$$2CN^2Na^2 + (CN)^2 \text{ ou } (CN)^x \longrightarrow 4CNNa + N^2$$

L'affinité de la cyanamide pour le carbone provoque une décomposition du cyanogène ou du paracyanogène à une température notablement inférieure à celle où on l'observe normalement. On est du reste en droit de supposer que cette réaction prend une part importante dans la formation du cyanure à toutes les températures où nous avons étudié l'action du cyanogène sur l'amidure.

Les différents aspects de cette réaction sous l'action de la température et de la quantité de cyanogène montrent sa complexité et en particulier l'apparition de produits peu stables dont la durée de vie semble avoir une action considérable sur le taux de transformation. L'isolement de ces derniers est très improbable en raison même de la diversité et de l'altérabilité de ceux qui sont saisissables. Néanmoins, nous nous sommes proposés d'examiner la marche des réactions composantes principales de l'ensemble étudié dans les mêmes conditions de température.

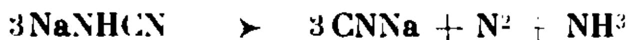
1°. Action de CNH gazeux sur NH^2Na ; 2°. Action de CNNa sur NH^2Na ; 3°. Action de NH^2Na sur le paracyanogène ; 4°. Action de NH^3 gazeux sur NH^2Na.

Les dosages ont montré que la formation de cyanamide caractétérise le début de la réaction d'une façon plus spécifique que la formation simultanée et probable de cyanure. En effet dans l'essai n° 1, on trouve dans l'intervalle de 120 à 205° C 3 0/0 de cyanure pour 12,5 0/0 de cyanamide. Ces proportions ne correspondent pas à un résultat régulier, car nous avons constaté qu'elles dépendent surtout du mode de chauffage. Néanmoins, pour les basses températures, il y a prédominance de la formation de cyanamide. On peut donc conclure que l'action chimique primaire du cyanogène sur l'amidure consiste en la substitution d'un atome d'hydrogène de la fonction NH^2 pour donner de la cyanamide monosodée accompagnée de la formation d'une molécule de CNH. La transformation correspondrait au schéma (*).



$$NH^2Na + (CN)^x \text{ ou } (CN)^2 \longrightarrow NaNH.CN + CNH$$

Il est conforme aux propriétés de la cyanamide monosodée d'admettre qu'elle se transforme rapidement avec l'amidure en cyanamide disodique. Cette réaction doit être rapide en présence d'un grand excès d'amidure ; aussi ne peut-on guère admettre que cette cyanamide se transforme pour un taux notable suivant le schéma proposé par Drechsel (11) pour des températures plus élevées.



$$3NaNHCN \longrightarrow 3CNNa + N^2 + NH^3$$

(*) Nous avons cherché vainement à saisir les produits de substitution des deux atomes d'H, dont on pouvait envisager la formation d'après les propriétés de la dicyanimide de E. C. Franklin, *Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 486.

(11) DRECHSEL, *J. prakt. Chem.* 1875 (2), t. **11**, p. 311.

Pour vérifier notre hypothèse de la formation de cyanamide comme produit primaire dans cette transformation, nous avons fait réagir du paracyanogène pur avec de l'amidure de sodium. L'opération est conduite dans le vide et la température est poussée jusqu'à 260°. La transformation commence vers 150° et s'accompagne d'un dégagement de produits gazeux. Au bout de 4 heures, il y a formation de 20 cm³ de gaz contenant 25 0/0 d'ammoniac. Très peu d'hydrogène. Le reste est formé par de l'azote.

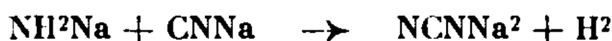
Le résidu solide présente à l'analyse la composition suivante :

Subst. = 0g,2579 NO^3Ag $n/10$ = 20,26 cm³ CN^2Na^2 = 33

La recherche du cyanure est négative.

Si, sous l'action du paracyanogène pur, on parvient exclusivement à la cyanamide, on est en droit de considérer notre supposition de la formation de cyanamide comme produit primaire comme bien fondée.

D'autre part, l'amidure pouvant entrer en réaction avec le cyanure de sodium pour former la cyanamide conformément au schéma de la réaction de Castner :

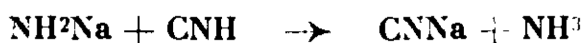


$$NH^2Na + CNNa \rightarrow NCNNa^2 + H^2$$

nous avons vérifié que jusqu'à 250° C cette transformation ne se produit pas du tout. En effet, en mélangeant des poids à peu près égaux d'amidure et de cyanure de sodium, au bout de 8 heures de chauffage il n'y a pas trace de cyanamide.

La formation de cyanamide d'après notre hypothèse s'accompagne d'apparition d'acide cyanhydrique. Comme il ne se trouve guère comme constituant de la phase gazeuse, il est évident qu'il entre en réaction avec l'amidure.

On peut envisager ici les réactions suivantes :



$$NH^2Na + CNH \rightarrow CNNa + NH^3$$



ou bien : $$NH^2Na + CNH \rightarrow NHCNNa + H^2$$

Nous avons fait l'étude expérimentale de cette réaction en faisant agir de l'acide cyanhydrique gazeux sur l'amidure. La réaction est conduite dans l'appareil ordinaire et jusqu'à la température de 250° C. On constate vers 150-160° une réaction assez vive provoquant une montée rapide de la pression, qui après 12 heures devient stationnaire.

Après la réaction, le gaz a la composition suivante : NH^3 0/0 64, CNH 0/0 7, H^2 0/0 6 et N^2 0/0 23, tandis que la substance solide présente une teneur de 7,5 0/0 en cyanure et 6,5 0/0 en cyanamide. On peut donc conclure que l'acide cyanhydrique peut d'une part transformer l'amidure directement en cyanure et d'autre part en même temps en cyanamide de sodium.

L'absence d'hydrogène ou la faible teneur de la phase gazeuse en ce gaz lors de l'action du cyanogène sur l'amidure, peut s'interpréter très facilement. L'application de la formule réduite de Nernst à l'équilibre $C^2N^2 + H^2 \rightleftarrows 2CNH + 11.000$ cal. conduit d'après Wartenberg à l'expression :

$$\text{Log.}\ \frac{(C^2N^2)(H^2)}{(CNH)^2} = -\frac{2410}{T} - 3,25$$

La grande valeur négative de ce logarithme montre immédiatement que les concentrations de cyanogène et d'hydrogène à l'équilibre pour les températures de 500 à 600° abs. ne peuvent être que très faibles, Si on utilise les valeurs récentes proposées par Franck et Heimann (12) pour les constantes chimiques de CNH et $(CN)^2$, on ne parvient pas à un résultat notablement différent, puisque le logarithme de la constante d'équilibre prend la forme :

$$\text{Log.}\ \frac{(C^2N^2)(H^2)}{(CNH)^2} = -\frac{2410}{T} - 1,6$$

L'apparition d'azote atteignant parfois de 25 à 30 0/0 lors de l'action du cyanogène sur l'amidure est d'une interprétation beaucoup moins aisée. L'action carburante du paracyanogène sur la cyanamide est sans doute l'une des transformations génératrices de ce gaz, mais aux basses températures, vu la faible vitesse de cette réaction, on peut être certain qu'elle est insuffisante pour expliquer la valeur élevée de cette teneur en azote. La réaction partielle de CNH sur NH^2Na indique aussi une formation assez abondante d'azote puisqu'en fin de réaction il y en a jusqu'à 23 0/0. Dans ce cas sa formation est tout aussi peu explicable que dans la réaction $(CN)^2 + NH^2Na$.

Il est d'autre part peu vraisemblable d'admettre qu'il provienne de la décomposition de l'amidure sous l'action de la température. car Titherley (13) a montré qu'à 450° C dans le vide, le taux de décomposition est très faible et d'autre part l'azote formé devrait être accompagné d'un volume deux fois plus grand d'hydrogène.

Dans le but d'élucider cette question, nous avons fait agir dans l'appareil ordinaire de l'ammoniac parfaitement sec et exempt d'air sur l'amidure. L'évolution de ce système sous l'action de la température conduit aux résultats suivants. Entre 155° et 170° suivant la vitesse de chauffage, il se produit une réaction très violente donnant jusqu'à 20 cm³ de gaz par gramme d'amidure. L'analyse de la phase gazeuse après avoir cependant atteint la température de 250° et pour une durée totale d'expériences de 15 heures, conduit à la composition suivante : NH^3 0/0 75, N^2 0/0 22 et H^2 0/0 2,5, tandis que l'amidure décomposé par l'eau ne présente qu'une teneur en hydrure pratiquement égale à celle d'avant la réaction. La petite quantité d'hydrogène dosé dans la phase gazeuse ne vient vraisemblablement pas de la décomposition de l'amidure mais plutôt de la décomposition catalytique de l'ammoniac sons l'action des traces de fer s'y trouvant inévitablement. En effet, l'analyse des gaz de réaction effectuée immédiatement après la transformation violente à 170° montre l'absence complète d'H^2 à côté cependant d'une teneur identique en azote. Par chauffage dans le vide d'un gramme d'amidure, nous avons observé un faible dégagement de produits gazeux à partir de 80°C, mais qui devient très brusque vers 160°C

(12) Franck et Heimann, *Z. angew. Chemie*, 1931, p. 372.
(13) Titherley, *J. Chem. Soc.*, 1894, t. **65**, p. 504.

en donnant dans l'espace d'une minute environ 20 cm^3 de gaz pour ne présenter par la suite jusqu'à 250° que de très faibles variations de pression.

L'analyse montre qu'on n'a affaire ici qu'à de l'azote.

L'ordre de grandeur de cet effet montre que c'est cette transformation qui est la génératrice de la plus grande partie de l'azote formé dans les réactions étudiées. La catalyse de décomposition de l'ammoniac, la décomposition de la cyanamide monosodée et celle de l'amidure. ne jouent qu'un rôle tout à fait secondaire.

L'azote formé dans la réaction du cyanogène avec l'amidure provient pour sa plus grande partie de la décomposition thermique d'une impureté de l'amidure et de la réaction de carburation de la cyanamide de sodium par le cyanogène et le paracyanogène. La nature de cette impureté contenant de l'azote peut être précisée par les faits suivants : d'après le volume du gaz fourni pour 1 gr. de matière, il est vraisemblable d'admettre la présence d'une petite quantité d'un produit d'oxydation ou d'autoxydation de l'amidure dont la réaction avec le produit normal agissant comme réducteur est déclenchée sous l'action de l'élévation de la température. La recherche du nitrite avec le réactif de P. Gries est positive et sa présence est conforme aux observations de De Forcrand (14). D'autre part la température à laquelle se déclenche la réaction dans nos conditions, localisée dans l'intervalle de 156 à 170° C, fait penser qu'on a affaire à la réaction du nitrite avec l'amidure puisque K. A. Hofman (15) et ses collaborateurs ont observé une explosion violente vers 160° lors du chauffage de l'amidure contenant du nitrite formé spontanément par autoxydation. Comme il n'y a pas d'ammoniac avec l'azote formé, il est certain que l'amidure employé est exempt du peroxyde décrit par Schrader (16).

Résumé. — Nos recherches expérimentales ont conduit aux constatations suivantes :

Sans catalyseur la polymérisation du cyanogène est très lente jusqu'à 450-500° pour les pressions voisines d'une atm.

1° Le verre de Thuringe n'exerce qu'un faible effet catalytique proportionnel à sa surface, mais qui est cependant plus grand que celui du quartz.

Par contre certains sels se montrent très actifs.

2° Le cyanure de potassium présente une grande activité catalytique sans qu'une réaction chimique n'en altère la composition.

3° Le carbonate de potassium présente une activité encore plus grande commençant vers 120° C, mais par contre il se trouve transformé en cyanure jusqu'à une teneur de 21,6 0/0 après avoir été chauffé jusqu'à 370°.

4° L'amidure de sodium catalyse la polymérisation à partir de 90° et jusqu'à 105°, c'est la seule transformation susceptible de se produire. Avec l'élévation de la température, il y a formation de cyanamide comme produit primaire accompagné de formation de

(14) De Forcrand, *C. R.*, 1895, t. 121, p. 66.
(15) K. A. Hofman, *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 1201.
(16) Schrader, *Zeit. anorg Chem.*, 1919, t. 108, p. 44.

cyanure. La réaction est compliquée par l'apparition de produits instables mais dont la durée de vie influence le rendement en cyanamide et cyanure.

5° Aux températures supérieures à 300°, la cyanamide est transformée graduellement en cyanure sous l'action carburante du paracyanogène.

5° L'acide cyanhydrique par contre conduit directement au cyanure et à la cyanamide mais cependant plus lentement que le cyanogène.

7° L'origine de l'azote formé au cours de ces réactions est à attribuer principalement à l'oxydation de l'amidure vers 160° par ses produits d'altération sous l'action de l'air.

(Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 46. — L'isomérisation du linalolène en dihydromyrcène; par W. LONGUINOF et Mme R. KHASANOWA

(12.12.1931).

Le diméthyloctadiène-2.7 (linalolène véritable) est transformé en diméthyloctadiène-2.6(dihydromyrcène) par l'additiou puis l'élimination ultérieure des éléments de l'acide bromhydrique.

Cette transformation est suivie d'un abaissements des constantes, ce qui correspond parfaitement à la règle des constantes « basses », attribuées aux hydrocarbures, dont les liaisons doubles sont situées à l'intérieur de la molécule.

En 1929 l'un de nous, en collaboration avec Mlle E. Margoliss (1), a décrit la transformation du diméthyloctène-7 en diméthyloctène-6 (dihydrobupleurolène) (2) par fixation et élimination ultérieure des éléments de l'acide bromhydrique.

Cette transformation a justifié l'idée, formulée en 1922 (3), que les di- et tétrahydroterpènes à chaîne ouverte, dont les liaisons éthyléniques sont situées à la fin de la molécule, possèdent des constantes

(1) W. Longuinof et Mlle E. Margoliss, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 156-167.

(2) Il faut corriger une faute d'imprimerie dans la formule et les constantes du bupleurolène dans le mémoire mentionné ci-dessus, page 158 : Bupleurolène :



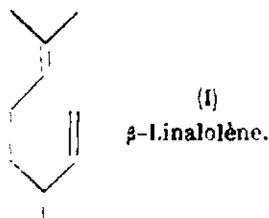
d_4^{20} = 0.7639.

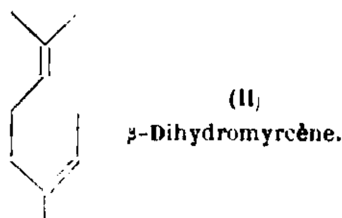
(3) W. Longuinof, *Bulletin de l'Institut des Réactifs à Moscou*, 1922, t. 1, p. 157.

plus « basses » que celles des hydrocarbures dont les liaisons éthyléniques sont situées à l'intérieur de la molécule.

Cette règle nous a obligé d'admettre que l'hydrocarbure de Semmler, obtenu par réduction du linalol en tube scellé au moyen de la poudre de zinc et nommé « linalolène » (4), doit avoir une constitution différente de celle qui lui est attribuée par l'auteur et généralement admise.

L'hydrocarbure de Semmler n'est pas le β-linalolène (I) et doit être considéré comme β-dihydromyrcène (II), décrit par plusieurs auteurs :


(I) β-Linalolène.


(II) β-Dihydromyrcène.

Cette forme II est la forme la plus stable des molécules dihydroterpéniques à chaîne ouverte puisqu'elle correspond à une position « privilégiée » des deux liaisons éthyléniques.

L'hydrocarbure de formule I, le β-linalolène véritable, est décrit dans notre mémoire de 1922; les constantes de cet hydrocarbure sont beaucoup plus « basses » que les constantes du « linalolène » de Semmler et des β-dihydromyrcènes de différents auteurs :

a) β-linalolène I (Longuinof, 1922) : Eb. : 161-162° ; $d_4^{20} = 0{,}7601$; $n_D^{20} = 1{,}4362$.

b) « linalolène » (Semmler, *loc. cit.*) : Eb. : 171-173°,5 ; $d_0^{20} = 0{,}7802$; $n_D^{20} = 1{,}4401$.

c) β-dihydromyrcènes II (Semmler) (5), Enclaar (6), Tiffeneau (7), Kischner (8), Escourrou (9) : Eb. var. de 165° à 168° ; *d* de 0,7811 à 0,7918 ; n_D de 1,4510 à 0,4550).

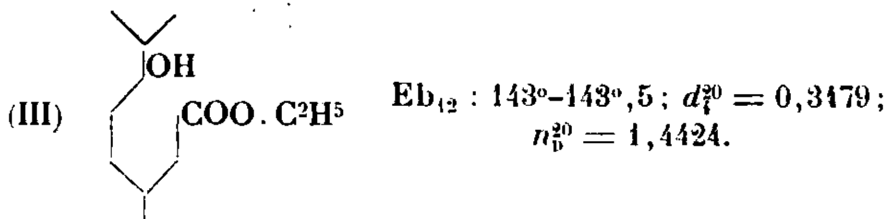
Une transformation du β-linalolène véritable en β-dihydromyrcène, suivie d'un abaissement considérable des constantes, serait un appui solide à l'idée des constantes « hautes » et « basses », ainsi qu'aux formules de constitution attribuées à ces deux types des hydrocarbures dihydroterpéniques.

Cette transformation est brièvement décrite ci-dessous.

La préparation du β-linalolène est effectuée d'après le schéma adopté en 1922.

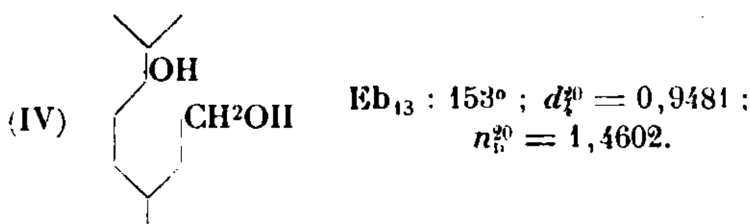
L'oxydation de la menthone au moyen du persulfate d'ammonium en milieu alcoolique dans des conditions décrites par Baeyer et ses collaborateurs (10) nous a fourni l'éther oxyrhodinique (III) :

(4) SEMMLER, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 2520.
(5) SEMMLER, *D. ch. G.*, 1991, t. **34**, p. 3126.
(6) ENCLAAR, *Rec. tr. chim. Pays-Bas*, 1907, t. **26**, p. 157.
(7) TIFFENEAU, *C. R.*, 1908, t. **146**, p. 1153.
(8) KISCHNER, *J. Soc. Chim. Russe*, 1913, t. **45**, p. 1779.
(9) ESCOUROU, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 1249.
(10) BAEYER, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 3628 ; t. **32**, p. 3623



J. Dœuvre qui a utilisé le même procédé en 1930 (11) appelle cet éther « ε-hydroxycitronellique (Eb$_{13}$: 145-148°).

L'éther, réduit au moyen de sodium et d'alcool, a donné le rhodinolglycol (IV) :



Le glycol est transformé en dibromure correspondant (Eb$_{11}$: 139°-140°), et les deux molécules de BrH sont éliminées au moyen de la triméthylamine suivant la méthode décrite par Harries et Nehresheimer dans leur étude sur l'isoprène (12).

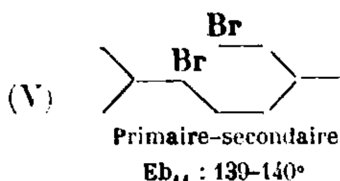
L'hydrocarbure résultant, le β-linalolène, distillait sous pression de 761 m/m à 158-160°. Son indice de réfraction était $n_D^{20} = 1,4358$.

Ces constantes sont un peu inférieures à celles du β-linalolène décrit en 1922: elles se rapprochent des constantes de l'hydrocarbure obtenu par Wallach en partant de la menthonylamine (13) : Eb. : 153-156° ; $n_D = 1,4315$. D'après son mode de préparation l'hydrocarbure de Wallach est un mélange de deux formes α et β du linalolène (limonénique et terpinolénique).

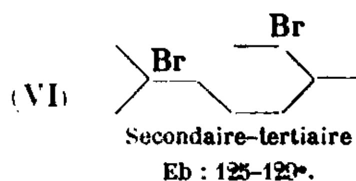
Le β-linalolène fut chauffé en tube scellé à 100° avec trois fois son volume d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique saturée à 0°.

Le dibromure, convenablement purifié, distillait sous pression de 9 m/m à 125-129°.

Cette température est inférieure à la température d'ébullition du produit de bromuration du rhodinolglycol. La différence s'explique bien par la différence de position des deux Br dans ces molécules :



Primaire-secondaire
Eb$_{11}$: 139-140°



Secondaire-tertiaire
Eb : 125-129°.

L'élimination de deux molécules d'acide bromhydrique du dibromure VI est effectuée dans les mêmes conditions que dans le cas du β-linalolène : par méthylation successive à l'aide la triméthylamine.

(11) Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. **47**, p. 323.
(12) Harries et Nehresheimer, *Lieb. Ann.*, 1911, t. **383**, p. 167.
(13) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1894, t. **278**, p. 302 ; 1897, t. **296**, p. 120.

L'hydrocarbure, produit de l'isomérisation, distillait à 168-170°. Son indice : $n_D^{20} = 1,4545$.

La quantité d'hydrocarbure employée n'était pas suffisante pour qu'on puisse démontrer sa constitution par oxydation, mais le sens du changement des constantes après l'isomérisation et les valeurs de P. Eb. et de n_D de l'hydrocarbure obtenu suffisent pour justifier l'affirmation que nous avons réalisé l'isomérisation du β-linalolène I en β-dihydromyrcène II.

(Laboratoire de Chimie Organique
de l'Institut des Réactifs de Moscou. — Novembre 1931.)

N° 47. — Contribution à l'étude du mécanisme de la catalyse hydrogénante avec l'hydrure de sodium. II; par MM. G. HUGEL et GIDALY.

(21.12.1931.)

Dans une première communication, les propriétés catalytiques hydrogénantes de l'hydrure de sodium ont été mises en évidence.

Le but de ce travail est de démontrer que l'activité catalytique de l'hydrure de sodium se limite aux seuls endroits de la molécule qui sont à même de fixer du sodium, à l'exclusion de tous les autres.

A l'appui de cette conception est décrite l'hydrogénation d'un certain nombre de substances qui fixent le sodium dans une partie bien localisée de la molécule, telle que le styrolène, le naphtalène, le benzalfluorène, l'anisalfluorène, le diphénylbutadiène.

L'hydrogénation porte uniquement sur les parties de la molécule qui ont de l'affinité pour le sodium : on obtient respectivement du diphényléthane, du tétrahydronaphtalène, du fluorène, et du méthylfluorène, du diphénylbutane.

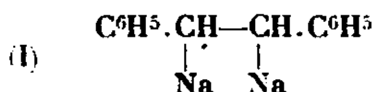
Il a été démontré récemment (1) que l'hydrure de sodium peut jouer le rôle de catalyseur hydrogénant.

La condition nécessaire et suffisante pour rendre un carbure accessible à cette hydrogénation est donnée par sa faculté d'additionner du sodium métallique.

Nous nous proposons de démontrer dans ce travail que l'hydrogénation catalytique se limite aux seuls endroits dans la molécule qui fixent le sodium à l'exclusion des autres.

L'exemple du styrolène, que nous avons déjà apporté, nous a mis sur la bonne voie.

On sait que le sodium s'additionne à la double liaison éthylénique du styrolène pour donner un composé disodé (I).



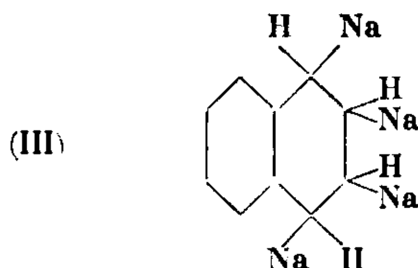
L'hydrogénation du styrolène en présence d'hydrure de sodium

(1) Hugel et Friess, *Bull. Soc. chim.*, 1931 (4), t. 49, p. 1042.

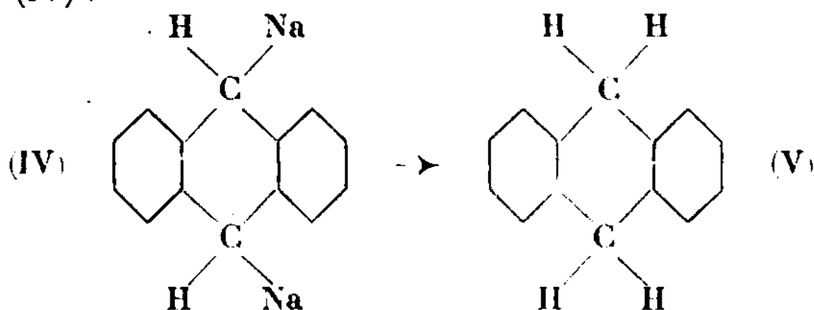
comme catalyseur donne du dibenzyle qui n'est pas hydrogéné plus loin parce qu'il ne fixe plus de sodium :



Le naphtalène donne un dérivé tétrasodé qui se transforme en tétraline en milieu d'ammoniac liquide. La formule la plus vraisemblable de ce produit d'addition serait donc celle d'un 1.2.3.4-tétrahydro-naphtalène-1.2.3.4-tétrasodé (III) :



L'existence de ce dérivé tétrasodé et l'absence d'affinité de la tétraline pour le sodium donne une explication très plausible du fait que l'hydrogénation du naphtalène s'arrête au contact d'hydrure de sodium à la tétraline, malgré que les conditions de température et de pression permettent l'obtention de la décaline. De l'anthracène on connaît le 9.10-dihydro-anthracène-9.10-disodé (IV) :



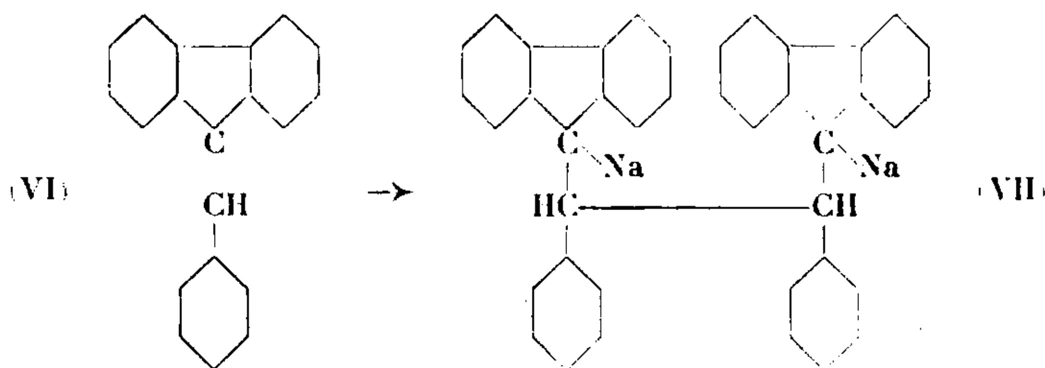
Le premier produit d'hydrogénation de l'anthracène est le 9.10-dihydroanthracène. L'hydrogénation de l'anthracène ne s'arrête cependant pas là ; elle mène successivement au tétrahydroanthracène-1.2.3.4 et à l'octohydroanthracène-1.2.3.4.5.6.7.8.

Il serait évidemment très intéressant de faire une étude approfondie de la fixation du sodium par les composés intermédiaires d'hydrogénation de l'anthracène. Celle-ci passant en présence de nickel par les mêmes étapes, on pourrait espérer en tirer une contribution importante de nos connaissances sur le mécanisme de la catalyse hydrogénante en général.

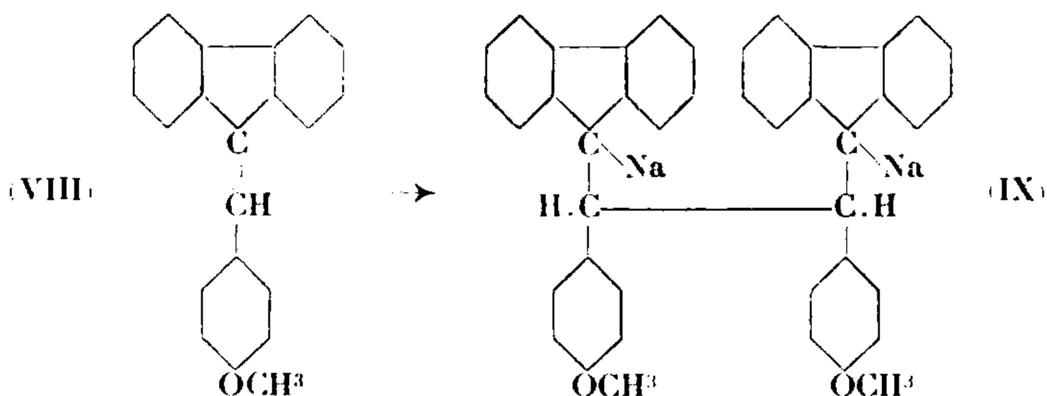
Nous nous sommes alors adressés à des substances plus complexes, où la fixation du sodium se fait dans une partie bien localisée de la molécule.

Le benzalfluorène (VI) donne d'après Schlenck (2) sous l'influence du sodium métallique un dimère disodé (VII) :

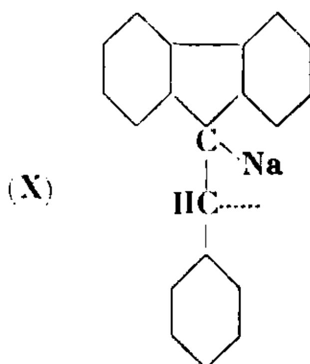
(2) Schlenck et Bergmann, *Ann. Chem.*, 1928, t. **463**, p. 32.



L'anisalfluorène (VIII) se comporte comme le benzalfluorène :

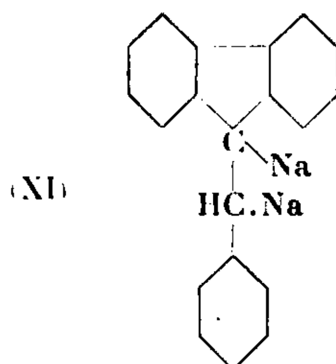


On peut admettre avec Schlenck pour expliquer cette dimérisation, que les deux atomes de carbone de la double liaison éthylénique n'ont pas la même affinité pour le sodium. Il y a tout d'abord formation d'un radical libre monosodé (X) qui se polymérise ensuite :

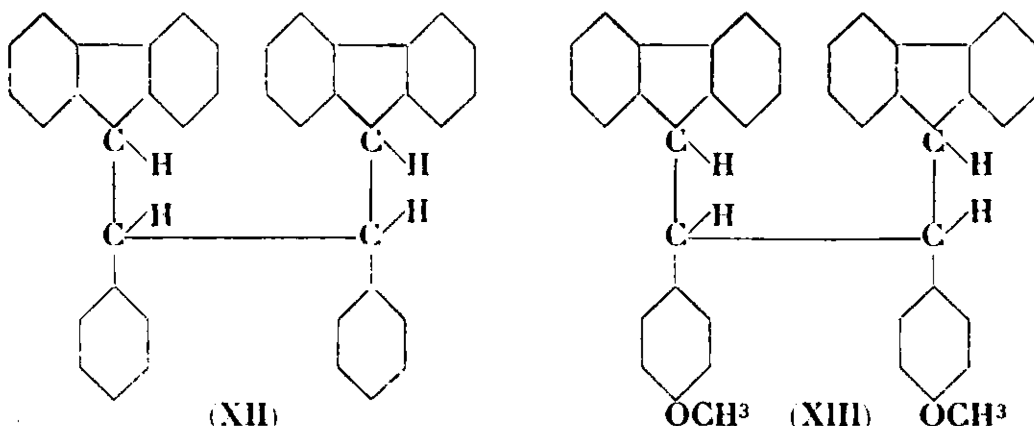


Ziegler (3) a cependant prouvé avec beaucoup de vraisemblance la formation intermédiaire du benzalfluorène disodé (XI) instable qui additionne ensuite rapidement une deuxième molécule de benzalfluorène :

(3) Ziegler et Schaeffer, *Ann Chem.*, 1930, t. **479**, p. 150.

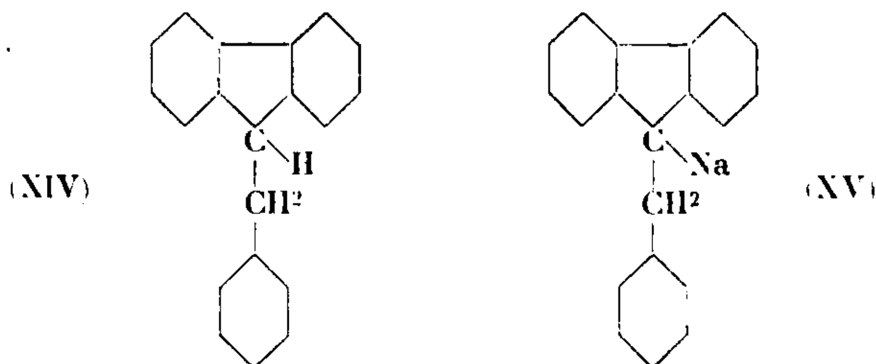


Il est peu probable, dans ces conditions, que nous puissions nous attendre à trouver les produits d'hydrogénation (XII et XIII) de VII et IX :

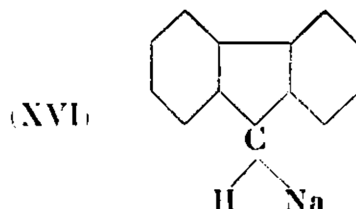


La température élevée ne favorise pas la formation de produits de condensation à hauts poids moléculaires. En outre, la fixation de l'hydrure de sodium par la molécule organique n'est que très passagère au cours des réactions d'hydrogénation catalytique.

Nous nous attendions plutôt à trouver du benzylfluorène (XIV) respectivement son dérivé sodé (XV) :



Le fluorène donne, en effet, avec l'hydrure de sodium du fluorénylsodium (XVI) qui n'est pas altéré par l'hydrogène sous pression :



Une autre possibilité, celle que l'expérience a précisément vérifiée, est la scission du benzylfluorène sodé (XV) une fois formé, à l'endroit du pont méthanique avec formation soit de fluorène et de toluène, respectivement de 9 méthylfluorène et de benzène.

Dans le cas du benzalfluorène on obtient un mélange de fluorène et de méthylfluorène. L'anisalfluorène permet l'isolement de méthylfluorène pur en quantité presque théorique. Le reste anisique est transformé sous l'influence de l'hydrure à cause de la présence d'oxygène en une huile qui n'a pas été étudiée davantage.

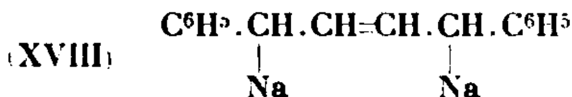
Cette possibilité était d'autant plus à prévoir que nous avions déjà eu l'occasion de constater la labilité du pont méthanique au cours de l'hydrogénation avec de l'hydrure de sodium à l'exemple de l'α-benzylnaphtalène (4).

Ces deux exemples fournissent en tout cas une preuve en faveur de notre argumentation : Les molécules ne subissent d'hydrogénation qu'aux endroits précis de la fixation du sodium quelle que soit la non saturation du reste de la molécule.

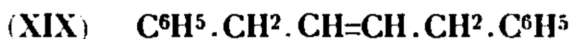
L'hydrogénation du diphénylbutadiène (XVII) en est une autre :



Ce carbure additionne deux atomes de sodium dans la position 1.4 suivant le schéma (XVIII) :



La réduction avec l'amalgame de sodium en milieu aqueux alcoolique conduit au 1.4 diphénylbutène 2.3. (XIX) :



L'hydrogénation catalytique donne immédiatement du 1.4 diphénylbutane (XX) :



Il faut en déduire que le produit intermédiaire d'addition d'hydrure de sodium au diphénylbutadiène ne correspond pas à la structure d'un composé dérivant du diphénylbutène suivant (XVIII) parce que le diphénylbutène n'additionne plus de sodium. On devrait donc le retrouver inaltéré. Ainsi le problème de la configuration des composés d'addition organique de l'hydrure de sodium est posé, problème que nous essayerons de résoudre dans une communication ultérieure.

Partie expérimentale.

Toutes ces expériences ont été faites dans notre appareillage habituel, à la température de 270° avec une pression d'hydrogène

(4) Hugel, Etude des relations entre la viscosité et la constitution des carbures à poids moléculaires élevés, (Congrès du graissage, Strasbourg, 1931.)

à froid de 90 à 120 kg. et addition de 5 0/0 d'hydrure de sodium.

Hydrogénation du styrolène. — On retire un mélange d'hydrure de sodium et d'un carbure qui fond à 52° après recristallisation. Le mélange avec du dibenzyle accuse le même point de fusion. C'est donc du dibenzyle.

Hydrogénation de l'anisalfluorène. — Le produit résultant de l'hydrogénation de l'anisalfluorène est un composé solide que l'on décompose à l'alcool. Par distillation dans le vide de la trompe à eau, on recueille une huile qui dépose au repos du 9-méthylfluorène pur (P. F. 48°).

Hydrogénation du benzalfluorène. — Il en résulte également un composé sodé, à côté d'un peu de liquide très volatil, d'odeur aromatique. (La majeure partie de ce liquide a dû s'évaporer au moment de la détente des gaz.)

Décomposé à l'alcool, le produit solide fond à 87° et donne avec l'acide sulfurique concentré la coloration rouge caractéristique du fluorène et du méthylfluorène. Après une deuxième cristallisation le point de fusion s'élève à 93° (Fluorène F. 113°). Des mélanges de fluorène et de méthylfluorène préparés montrent les mêmes propriétés.

Hydrogénation du diphénylbutadiène. — On sépare le carbure de l'hydrure de sodium par dissolution dans le benzène. Cette solution benzénique ne décolore pas le brome. Le carbure est donc saturé et a, après cristallisation dans l'alcool, un point de fusion de 52°.

Il est identique au 1.4-diphénylbutane préparé par d'autres voies.

N° 48. — Isomérie cis-trans et empêchement stérique XIII. Etude des o-méthylcyclohexanols;

par M. G. VAVON, Mlle A. PERLIN et M. A. HOREAU.

(22.12.1931.)

D'après les idées actuellement admises sur la structure des corps cycliques, l'o-méthylcyclohexanol doit exister sous les deux formes *cis* et *trans*, chacun de ces isomères étant dédoublable en ses inverses optiques. Or, si l'on rapproche les constantes données dans différents mémoires pour les *o*-méthylcyclohexanols et leurs dérivés, on est conduit à admettre l'existence d'un plus grand nombre d'isomères, ou à rejeter certaines de ces constantes.

Skita (1), par hydrogénation de l'*o*-crésol avec le platine colloïdal en milieu acétochlorhydrique, obtient l'*o*-méthylcyclohexanol *cis* dont la phénisluréthane fond à 95°. En opérant en milieu neutre, il obtient l'*o*-méthylcyclohexanol *trans*, déjà préparé par différents auteurs (2), et dont la phényluréthane fond a 105°.

Dans une étude détaillée des *o*-méthylcyclohexanols racémiques

(1) Skita, *Lieb. Ann.*, 1923, t. **431**, p. 1.

(2) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1903, t. **329**, p. 375. — Sabatier et Mailhe, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 351.

et actifs, Gough, Hunter et Kenyon (3) décrivent deux isomères qu'ils appellent α et β.

Le dérivé α est préparé par hydrogénation au nickel à 175° de l'*o*-crésol et purifié par l'intermédiaire de son phtalate acide.

Le dérivé β est obtenu par action de l'acétate de potassium ou d'ammonium sur le *p*-toluène sulfonate de l'alcool α et saponification de l'acétate formé. Dans cette double décomposition, il se produit une inversion de Walden : la permutation de H et OH du groupe CHOH conduit du *trans* au *cis* (ou inversement).

Les dérivés des α et β *o*-méthylcyclohexanols fondent respectivement à :

	Phtalate acide	Phényluréthane	*p*-Nitrobenzoate	Succinate acide
α.......	124-125	105-106	65	44-46
β.......	89-90	78-80	35-36	30-31

Le dérivé α est identique à l'isomère *trans* de Skita, mais le dérivé β diffère de l'isomère *cis* (Phényluréthane 78-80° au lieu de 95°).

Poursuivant l'étude systématique entreprise par l'un de nous sur l'empêchement stérique et l'isomérie *cis-trans*, nous avons été amenés à étudier les *o*-méthylcyclohexanols. Nous les avons préparés par divers procédés :

a) Par purification du phtalate acide de l'*o*-méthylcyclohexanol commercial Poulenc ;

b) Par hydrogénation au sodium et à l'alcool de l'*o*-méthylcyclohexanone ;

c) Par hydrogénation de l'*o*-crésol au noir de platine en milieu acétochlorhydrique ;

d) Par hydrogénation de l'*o*-méthylcyclohexanone dans les mêmes conditions.

Nous n'avons ainsi obtenu que 2 alcools (ou leurs mélanges), qui, par oxydation chromique, donnent la même méthylcyclohexanone caractérisée par son oxime fondant à 44°, sa semicarbazone fondant à 194° (au bain de mercure) et sa semicarbazide fondant à 167-168°.

Ces alcools ont donné les éthers suivants :

	Phényluréth.	Phtal. acide	Succ. acide	*p*-Nitrobenz.	Dinitrobenz.
(*a*) et (*b*)...	105°	124-125°	43-44°	65°	115°
(*c*) et (*d*)...	93-94°	104-105°	44-44°5	55-56°	99-100°

Ces deux alcools sont identiques aux alcools *trans* et *cis* de Skita, mais différents de l'alcool β des auteurs anglais.

On était ainsi conduit à admettre l'existence de trois *o*-méthylcyclohexanols, ou à considérer l'alcool β comme un mélange ou un isomère de constitution plane différente, par exemple comme un α-éthylcyclopentanol ; l'hydrogénation catalytique de l'α-éthylcyclopentanone donne en effet un alcool dont la phényluréthane et le phtalate fondent à 80-80°,5 et 89-90°. constantes presque identiques à celles des dérivés correspondants de l'alcool β.

(3) GOUGH, HUNTER et KENYON, *Chem. Soc.*, 1926, p. 2052.

Pour trancher la question, il était donc nécessaire de préparer et d'étudier à nouveau l'alcool β. Les circonstances ayant obligé l'un de nous à quitter le laboratoire, ce travail, qui fut exposé en partie à la Société Chimique à Nancy (*Bull.*, 1929, t. **45**, p. 589), dut être abandonné, et ne put être repris que tout récemment.

Or, entre temps, l'étude des *o*-méthylcyclohexanols fut reprise d'une part par A. Skita et W. Faust, d'autre part par W. Hückel et Hagenguth (*a*). Ces auteurs, qui nous ont aimablement mis au courant de leurs recherches, et à qui nous sommes heureux d'adresser ici tous nos remerciements, ont obtenu, pour les *o*-méthylcyclohexanols et leurs dérivés, des constantes qui sont en bon accord avec les nôtres

W. Hückel et Hagenguth ont étudié l'action de l'acétate de potassium sur le *p*-toluène-sulfonate d'*o*-méthylcyclohexyle *trans*, et montré que l'alcool β décrit par les auteurs anglais, est en réalité un mélange de *cis* et de *trans*, d'où l'on peut arriver au phtalate *cis*, F. 102-103° par cristallisations fractionnées du phtalate brut F. 89-90°.

De notre côté, nous avons fait la phényluréthane de l'alcool β; par cristallisation, on peut arriver à un point de fusion voisin de 78-80°, mais par de nouvelles cristallisations, ce point de fusion s'élève graduellement jusqu'à 93° et par l'épreuve du mélange, cette phényluréthane se montre identique à celle de l'alcool *cis*.

On ne connaît donc, à l'heure actuelle, que deux o-méthylcyclohexanols, conformément à ce que laissent prévoir les formules de Sachse supposées mobiles.

Propriétés comparées des 2 o-méthylcyclohexanols. — Les alcools purifiés par l'intermédiaire de leurs phtalates acides F. 125° et F. 104° présentent les constantes suivantes :

	Trans	Cis	
E_{750} (n. c.).......	165°	163°	
d_{10}..............	0,932	0,942	
n_D^{10}..............	1,4646	1,4693	
RM..............	33,78	33,70	calculé 33,85

L'alcool obtenu par hydrogénation catalytique en milieu acide a une densité et un indice plus grands, et une réfraction moléculaire légèrement plus petite que son isomère. La règle de v. Auwers concorde donc avec celle de Skita pour attribuer à cet alcool la structure *cis*.

D'autre part, la saponification des phtalates et succinates acides par le sodium aqueux ou par le sodium alcoolique est plus lente pour les éthers de ce même alcool que pour ceux de son isomère. Le rapport des vitesses varie de 1,5 à 2,7 pour les phtalates, de 1,8 à 2,9 pour les succinates, suivant les conditions expérimentales.

La saponification alcaline s'étant montrée, par ailleurs, sensible à l'empêchement stérique, on est conduit, par ces résultats, ainsi que par les règles de Skita et v. Auwers, à attribuer la structure *cis* à l'alcool obtenu par hydrogénation catalytique.

(*a*) A. Skika et W. Faust, *D. ch. G.*, 1931, t. **64**, p. 2878. — W. Hückel et K. Hagenguth, *D. ch. G.*, 1931, t. **64**, p. 2892.

Rappelons enfin que l'oxydation (4) par l'acide chromique en milieu acétique et la déshydratation (5) par chauffage dans l'oxyde de butyle contenant un peu d'acide sulfurique, sont plus rapides pour le *cis* que pour le *trans*. Ce dernier résultat conduit à rejeter le principe d'après lequel la déshydratation serait plus facile pour l'isomère où OH et H du carbone tertiaire sont le plus rapprochés (6).

Partie expérimentale.

Préparation des o-méthylcyclohexanols et de leurs dérivés. — Le *phtalate trans* est préparé par action directe de l'anhydride phtalique sur l'*o*-méthylcyclohexanol Poulenc.

Le produit brut, après des cristallisations répétées dans l'acide acétique et l'alcool aqueux, fond à 124-125°.

On obtient un phtalate plus facile à purifier si l'on isomérise au préalable l'alcool de départ, en chauffant son dérivé sodé pendant quelques heures à 200-220° ; le *cis* présent dans le mélange se transformant partiellement en *trans*.

Il en est de même si l'on part de l'alcool obtenu par hydrogénation de l'*o*-méthylcyclohexanone à l'aide du sodium et de l'alcool.

Du phtalate, on retire l'*alcool trans* dont les constantes ont été données ci-dessus.

On prépare la *phényluréthane trans* en abandonnant à froid pendant un jour le mélange équimoléculaire d'alcool et d'isocyanate de phényle. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, elle fond à 104-105°, constante déjà donnée par différents auteurs.

On prépare le *succinate acide trans* par action de l'anhydride succinique sur l'alcool en solution dans le toluène à l'ébullition. Après purification par le dérivé sodé et cristallisation dans l'éther de pétrole, il se présente sous forme d'aiguilles fondant à 43-44°, facilement solubles dans l'alcool et l'éther de pétrole.

Le poids moléculaire a été déterminé par titrage et saponification : $0^{gr},214$ ont exigé $10^{cm3},2$ et $19^{cm3},7$ de soude décinormale soit PM = 210 et 217 au lieu de 214.

Le *p-nitrobenzoate trans* préparé par action du chlorure de *p*-nitrobenzoyle sur la solution benzénique de l'alcool en présence de pyridine et purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique fond à 65°, constante indiquée par les auteurs anglais pour le dérivé α.

Le *3.5-dinitrobenzoate trans*, obtenu par le même procédé et purifié par cristallisation dans l'alcool ou l'éther de pétrole, fond à 115°.

o-Méthylcyclohexanol cis et dérivés. — L'o-méthylcyclohexanone préparée par oxydation chromique de l'*o*-méthylcyclohexanol Poulenc et purifiée par sa combinaison bisulfitique, est hydrogénée par le noir de platine en milieu acétochlorhydrique. La réaction est

(4) Vavon et Zaremba, *Bull.*, 1931, t. 49, p. 1853.
(5) Vavon et Barbier, *Bull.*, 1931, t. 49, p. 567.
(6) G. W. Huckel, *Lieb. Ann.*, 1930, t. 477, p. 134. — Vavon, *Bull* 1931, t. 49, p. 1009.

facile : 40 gr. de cétone, 45 gr. d'acide acétique, 2 gr. de solution aqueuse d'acide chlorhydrique, en présence de 2 gr. de platine, fixent le volume théorique d'hydrogène en trois ou quatre heures.

L'alcool formé est, en grande partie, sous forme d'acétate qu'on saponifie par la soude. On a ainsi un mélange riche en isomère *cis*. Il en est de même si l'on hydrogène, dans les mêmes conditions, l'*o*-crésol ; toutefois, dans ce cas, il se forme une quantité notable de méthylcyclohexane, environ 30 0/0.

Le *phtalate* est préparé par action de l'anhydride phtalique sur le dérivé sodé dans l'éther anhydre.

Cristallisé dans l'acide acétique puis l'alcool aqueux, il fond à 104-105°. Le poids moléculaire déterminé par titrage à la soude est 264 au lieu de 262 (0gr,261 ont exigé 9cm3,9 de sodium décinormal).

Les mélanges des deux phtalates fondent aux températures suivantes (la première ligne indique le 0/0 en *cis* dans le mélange) :

100	90	80	70	60	50	20	0
104–105	92–99	88–95	87–92	86–96	89–103	115–118	124–125

L'*alcool cis* retiré de son phtalate, présente les constantes données ci-dessus.

Son dérivé sodé, maintenu pendant une quinzaine d'heures à 180° en atmosphère d'azote, s'isomérise en grande partie en dérivé *trans*. La phényluréthane de l'alcool isomérisé fond, après la première cristallisation dans l'éther de pétrole, à 100-102°, et après deux nouvelles cristallisations à 104-105°, température qui ne se modifie pas par addition de phényluréthane *trans*.

Phényluréthane cis. Elle fond à 93-94° (Skita 95°) ; les mélanges des deux phényluréthanes *cis* et *trans* donnent les points de fusion suivants (sur la première ligne figurent les 0/0 de *cis* dans le mélange) :

100	85	80	70	60	50	10	0
93–94	77–84	73–81	62-70	58–72	61–82	94–100	105

Le *succinate acide cis* fond à 44–44°,5, c'est-à-dire presque à la même température que son isomère (43–44°) ; le mélange à parties égales des deux corps fond de 15 à 25°.

Le poids moléculaire trouvé par neutralisation est de 210°, par saponification de 213° au lieu de 214 (0gr,214 ont exigé 10cm3,2 et 20cm3,1 de soude décinormale).

Le *p-nitrobenzoate cis*, après cristallisation dans l'alcool méthylique, puis dans l'acide acétique, fond à 55-56°.

Le *dinitrobenzoate cis*, cristallisé dans l'éther de pétrole puis dans l'alcool, fond à 99-100°. Une addition de 10 0/0 de dinitrobenzoate *trans* abaisse le point de fusion à 94–95°.

Isomérisation de l'alcool trans par le p-toluène-sulfonate — Les premiers essais de préparation du *p*-toluène-sulfonate par action du chlorure d'acide sur l'alcool en présence de pyridine, nous ont donné surtout du méthylcyclohexène, ce qui nous a amenés à préciser les conditions de la préparation.

La déshydratation met en liberté une molécule d'acide chlorhy-

drique et une molécule d'acide sulfonique, tandis que l'éthérification ne libère qu'une molécule d'acide chlorhydrique. On peut donc suivre les deux réactions par titrage de l'acidité totale à la soude, de l'acide chlorhydrique au nitrate d'argent.

Les mesures faites sur des solutions diluées à la température ordinaire conduisent aux conclusions suivantes :

1° La vitesse de réaction du chlorure sur l'alcool, nulle en l'absence de pyridine, croît avec la quantité de pyridine.

2° La fraction déshydratée varie avec la nature du solvant : presque totale dans l'éther, l'oxyde de butyle, le benzène, la déshydratation n'est que de 25 0/0 dans le chloroforme.

3° La déshydratation et l'éthérification ne se développent pas parallèlement : l'éther se fait surtout au début, le carbure en fin de réaction. La déshydratation semble ainsi catalysée par l'acide sulfonique formé, d'où la nécessité d'employer un chlorure aussi pur que possible.

Nous avons adopté le mode opératoire suivant : dans 500 $^{cm^3}$ de chloroforme, on dissout 40 gr. d'alcool, 80 gr. de chlorure, puis on ajoute 150 gr. de pyridine. La réaction qui se déclenche aussitôt, est fortement exothermique, le liquide se trouve porté à une cinquantaine de degrés. On abandonne pendant quelques heures, on lave à l'eau, à la soude diluée, puis à l'eau acidulée. On chasse le chloroforme; on obtient ainsi 80 gr. de *p*-toluène sulfonique brut, qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 26-27° (Rendement 60 gr.).

Le *p*-toluène-sulfonate est presque aussi facile à purifier quand on part de l'*o*-méthylcyclohexanol commercial que lorsqu'on part de l'alcool *trans* pur. Hückel et Hagenguth ont constaté le même fait. Ceci tient sans doute à la déshydratation beaucoup plus facile de l'isomère *cis* qui s'élimine ainsi du mélange.

Isomérisation. Le paratoluène-sulfonate, dissous dans l'alcool absolu, est chauffé au bain-marie pendant 24 heures, avec quatre molécules d'acétate de potassium fraîchement fondu. On étend d'eau, lave au carbonate de sodium extrait à l'éther, lave l'éther à l'eau et sèche sur Cl^2Ca. On chasse l'éther, et on fractionne avec une bonne colonne à spirale.

Sur la fraction passant vers 65° sous 12 mm., on fait la phényluréthane; brute, elle fond à 72-77°; par cristallisations répétées dans l'éther de pétrole, on l'amène à fondre à 92-93°; mélangée à la phényluréthane *cis*, elle fond à la même température.

L'alcool obtenu par transposition est donc *un mélange* dans lequel domine l'alcool *cis*, environ trois à quatre parties de *cis* pour une de *trans*, d'après le point de fusion de la phényluréthane brute.

Vitesse de réaction. — L'éthérification par l'acide acétique se fait avec des vitesses du même ordre pour les deux alcools. Avec l'acide acétique seul à 100°, la vitesse a été légèrement supérieure dans le cas du *cis*; avec l'acide acétique contenant 2 0/0 de SO^4H^2 à 39°, la vitesse a été plus grande dans le cas du *trans* (33 0/0 d'éthérifié pour le *trans*, 31 0/0 pour le *cis* au bout de 5 heures).

La différence est plus marquée pour la saponificatiou alcaline des éthers-sels.

Les constantes de vitesses (2e ordre, *t* eu heures) sont données dans le tableau suivant, qui résume les mesures faites sur des solutions décinormales dans l'eau ou l'alcool aqueux.

	K trans	K cis
Phtalates (eau à 39°)...	0,77	0,28
— (eau à 69°)............	5,05	3,3
— (alcool à 75 0/0 à 39°).	0,34	0,23
Succinates (eau à 0°)....	1,96	0,67
— (eau à 39°)..........	20,2	11,5

L'*oxydation par l'acide chromique* en milieu hydroacétique de ces deux alcools, qui se présente comme une réaction de 2e ordre aux grandes dilutions (N/200) a donné comme constantes de vitesses (*t* en minutes) :

	Acide à 75 0/0 T = 25°	Acide à 50 0/0 T = 30°	Acide à 75 0/0 T = 39°
Trans...........	0,29	0,093	0,87
Cis....	1,06	0,30	2,7

La *déshydratation* des alcools par chauffage dans l'oxyde de butyle conteuant 3 0/0 de SO^4H^2 est plus rapide pour le *cis* que pour le *trans* : ainsi, une déshydratation de 42 0/0 est atteinte à 160° en 90 minutes pour ie *trans*, et à 140° en 18 minutes pour le *cis*.

Résumé. — Les deux *o*-méthylcyciohexanols *trans* et *cis* ont été préparées : Le *trans a*) à partir du produit commercial; *b*) par hydrogénation de l'*o*-méthylcyclohexauone par le sodium et l'alcool; *c*) par isomérisatiou à 200° du dérivé sodé *cis*.

Le *cis*, par hydrogénation au noir de platine, eu milieu acéto-chlorhydrique de l'*o*-méthylcyclohexanone et de l'*o*-crésol.

L'alcool *cis* a une densité et un indice plus grands, une réfraction moléculaire plus petite que l'alcool *trans*. Les phtalate et succinate *trans* se saponifient plus vite que les *cis*.

L'alcool *trans* se déshydrate par l'acide sulfurique et s'oxyde par l'acide chromique plus lentement que l'alcool *cis*.

La trausposition de l'alcool *trans* par double décomposition de son *p*-toluène-sulfonate avec l'acétate de potassium, conduit, non à un individu chimique, mais à un mélange où domine l'alcool *cis*.

(Laboratoire de Chimie Organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 49. — Action de l'oxyde mercurique sur le chlorure de zinc et de l'oxyde de zinc sur le sublimé; par H. PÉLABON et Mlle DELWAULLE.

(23.12.1931.)

Des tubes scellés contenant tous un même volume d'une solution titrée de chlorure de zinc et des masses connues d'oxyde rouge de mercure, ont été agités longtemps à la température du laboratoire,

on a ensuite analysé la phase liquide pour y doser le chlorure mercurique et le chlorure de zinc non attaqué.

Nous donnons dans le tableau I, les nombres obtenus en partant d'une solution normale de chlorure de zinc, les tubes contenaient 20 cm³ de celle-ci, soit 0,02 mol. de Cl^2Zn.

TABLEAU I.

Masses de HgO utilisées	Masses de Cl^2Hg trouvées	Masses de Cl^2Zn trouvées
0,005 mol.	0,0048 mol.	0,0152 mol.
0,010	0,0098	0,0068
0,015	0,0121	0,0029
0,020	0,0085	0,0020
0,025	0,0078	0,0012
0,030	0,0065	0,0010
0,040	0,0058	0,0006
0,050	0,0050	0,0004

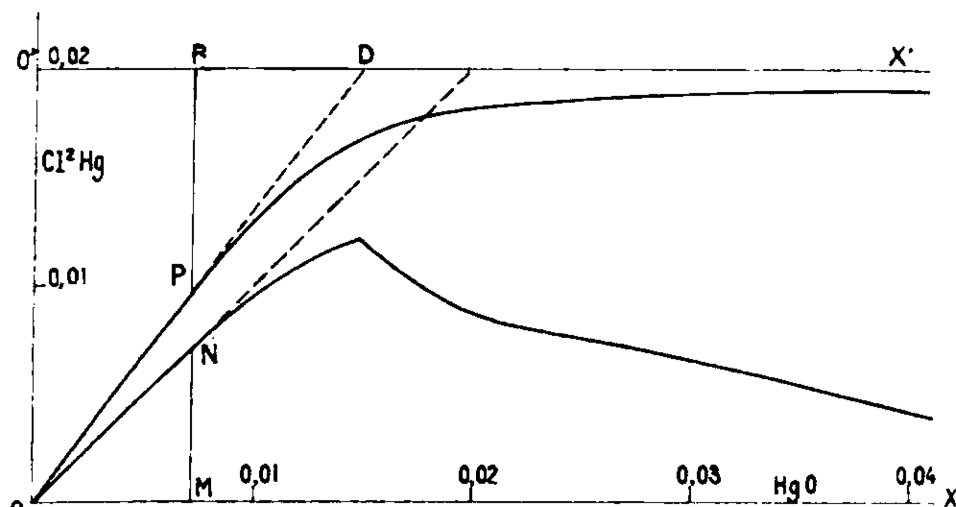


Fig. 1

Ces nombres permettent la construction du diagramme (*fig.* 1). En abscisses on porte les masses de HgO inscrites dans la première colonne, en ordonnées suivant MN la masse de Cl^2Hg en solution et à partir d'une parallèle à OX menée par le point O d'ordonnée 0,02 suivant RP les masses de chlorure de zinc retrouvées en solution.

Pour les faibles masses de HgO, la forme du diagramme s'explique, si l'on admet que l'oxyde mercurique déplace complètement le zinc et que l'oxyde de zinc formé s'unit à l'excès de chlorure pour former l'oxychlorure : $Cl^2Zn . 3ZnO . 3H^2O$, signalé par Mailhe (1). Les lignes OH et OD sont en effet confondues avec les droites de coefficients angulaires 1 et 4/3.

Si la masse de HgO est supérieure à la masse de chlorure de zinc introduite dans les tubes, l'équilibre se modifie pour deux raisons, d'abord parce que la réaction inverse de ZnO sur Cl^2Hg devient possible, la courbe quitte la droite OA, ensuite la quantité de sublimé devient telle qu'une partie de ce sel cristallise formant une nouvelle phase solide. Enfin si HgO est en excès, il s'unit à Cl^2Hg pour former la série connue des oxychlorures, et les tubes

(1) MAILHE, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1901, t. **25**, p. 786.

d'abord blancs deviennent gris, noirs puis marron à mesure que la masse de Hg augmente.

Action de l'oxyde de zinc sur le sublimé. — Des tubes contenant 20 cm³ d'eau et 0,02 mol. de chlorure mercurique renfermaient des masses connues d'oxyde de zinc. Après une longue agitation on déterminait la composition de la phase liquide. On a pu constater de cette façon qu'elle ne dépend pas de la masse de ZnO pourvu que celle-ci soit supérieure à une certaine limite qui dépend de la masse de sublimé utilisée. Le tableau suivant (tableau II) donne les nombres fournis par l'analyse pour des masses 0,02 mol. et 0,01 mol.

TABLEAU II.

Masses de Cl^2Hg et de ZnO mises dans le tube		Masses de Cl^2Hg et de Cl^2Zn en solution	
Cl^2Hg	ZnO	Cl^2Hg	ZnO
0,01 mol.	0,0025 mol.	0,0058 mol.	0,0013 mol.
0,01	0,0050	0,0058	0,0014
0,01	0,0100	0,0056	0,0013
0,01	0,0250	0,0059	0,0014
....	......	......	......
0,02	0,0030	0,0085	0,0030
0,02	0,0200	0,0085	0,0031

On peut constater que l'on arrive au même équilibre en faisant agir dans des conditions identiques soit 0,02 mol. de Cl^2Zn et 0,02 mol. de HgO, soit 0,02 mol. de Cl^2Hg et 0,2 mol. de ZnO, en présence de la même masse d'eau.

L'équilibre serait encore le même si l'on réduisait dans le second cas la masse de ZnO, l'oxyde de zinc constitue donc une phase pure.

L'étude de l'action de l'oxyde de zinc sur le sublimé a donné les résultats inscrits dans le tableau III.

TABLEAU III.

Masses égales de ZnO et de sublimé utilisées	Cl^2Hg en solution	Cl^2Zn en solution
0,0025 mol.	0,0018 mol.	0,0004 mol.
0,0050	0,0037	0,0009
0,0075	0,0045	0,0011
0,0100	0,0058	0,0015
0,0150	0,0081	0,0020
0,0200	0,0090	0,0022
0,0300	0,0088	0,0022

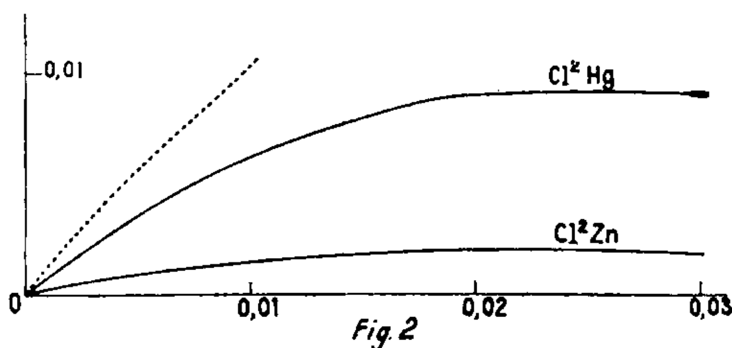


Fig. 2

D'où le diagramme (*fig.* 2) obtenu en portant en abscisses les nombres égaux de mol. des deux corps introduits dans les tubes avec 20 cm³ d'eau et en ordonnées les nombres de mol. de Cl^2Hg et de Cl^2Zn trouvée dans la solution.

On remarque que le premier nombre est sensiblement quadruple du second.

Dans l'action de l'oxyde de zinc sur le sublimé il se forme comme on le voit facilement une faible quantité d'oxyde de mercure qui s'unit au Cl^2Hg en excès pour donner l'oxychlorure $2Cl^2Hg.HgO$.

N° 50. — Essais de chloruration électrochimique de quelques cétones; par J. SZPER.

(27.12.1931.)

L'électrolyse de ClH en présence de certains composés organiques constitue un procédé énergique de chloruration dans le cas où l'acide et le produit organique sont miscibles ou ont un dissolvant commun. Cette méthode, appliquée ici à la chloruration de quelques cétones, a donné naissance à des dérivés monosubstitués. La technique est simple, les rendements sont généralement élevés.

La chloruration par voie électrochimique est souvent plus aisée que par la méthode chimique directe; le chlore électrolytique possède, en effet, une activité plus grande que le chlore moléculaire et même que le chlore atomique. Telle chloruration qui, par la voie chimique ne se produit qu'à chaud, aura lieu à froid si l'on opère par électrolyse et pourra même, parfois, exiger une bonne réfrigération. De plus, tandis que la chloruration chimique exige souvent un éclairage solaire intense, l'action des rayons lumineux n'intervient pas dans la méthode électrochimique.

Les rendements en courant sont, dans la plupart des cas, très bons; pour les corps faciles à chlorer, ils atteignent 98 et 99 0/0. Il est naturel que ces rendements soient meilleurs au débnt qu'à la fin de l'électrolyse, ce qui s'explique aisément si on considère que la concentration des corps à chlorer diminue progressivement pendant la chloruration.

Au commencement, la quantité de chlore est faible par rapport au corps à chlorer; il se produit alors le dérivé monosubstitué, généralement insoluble et plus lourd que l'électrolyte, qui tombe au fond en se soustrayant à l'action du chlore naissant. A la fin de l'électrolyse, le rapport *chlore/corps à chlorer* devient plus grand et des produits polysubstitués peuvent se former.

Mode opératoire. — Le mode opératoire de la chloruration électrochimique est bien connu. Les travaux de Cloez, Richard, Cohen, Fichter et de leurs nombreux élèves, ont établi une même méthode qui consiste à dissoudre le corps à chlorer dans ClH plus ou moins concentré et à électrolyser cette solution avec des électrodes en platine ou en graphite; la cathode est généralement séparée par un poreux.

On peut dire, *a priori*, que. pour que la chloruration électrochimique ait lieu, il faut que le corps à chlorer, cétone dans notre cas, donne des solutions homogènes. S'il en est autrement, il faut employer un solvant inerte qui, lui-même, soit résistant à l'action du chlore. Les travaux de Fichter et d'autres savants ont démontré que l'acide acétique répond à ces exigences. Le composé monochloré tombe au fond au fur et à mesure qu'il se forme pendant l'électrolyse de la solution: la couche du fond est ensuite séparée.

Chloruration de l'acétone ordinaire à l'aide d'electrodes en graphite. — Cette acétone a été chlorée par voie électrochimique, en 1904, par Richard (1). Ce chimiste employait des électrodes en platine et, dans les conditions où il opérait, il n'a observé aucune réduction cathodique. Les rendements en monochloracétone atteignaient 97 0/0.

J'ai répété ces expériences en me servant d'électrodes en graphite et j'ai constaté que l'hydrogène, lorsqu'il provient d'une cathode de cette nature, réduit la monochloracétone pour redonner de l'acétone et de l'acide chlorhydrique.

Le tableau I ci-dessous représente les résultats de quelques expériences :

TABLEAU I.

Composition de l'électrolyte							
Acétone en g.	ClH en g.	Ampères-heures	Voltage moyen	Rendt en courant 0/0	Remarques	Nature des électrodes	Densité anodique du courant (A/dm^2)
20	75	22	8	25	sans poreux	graphite	22
20	75	20	7	95	avec —	—	18
60	150	20	11	28	sans —	—	75
—	—	20	11	56	—	—	60
—	—	—	11	70	—	—	10
—		—	11	92	avec poreux		10
—	—		11	25	sans —		60
—	—		7	95	avec —	—	10
—			11	39	sans —	—	15
—	—		7	98	avec —	—	10
—			7	98	sans	platine	10
—	—		6.5	98	—	—	10

En comparant, dans le cas des électrodes de graphite les résultats obtenus avec ou sans diaphragme, on voit que l'action de l'hydrogène n'est pas indifférente, comme cela a lieu avec les électrodes en platine poli.

En prenant une cathode en plomb, le dérivé chloré est également réduit si on ne prend pas soin de mettre un poreux.

L'*acide acétique* que j'ai utilisé comme solvant dans mes électrolyses ultérieures a été soumis à l'électrolyse en solution chlorhydrique. Diverses expériences, dans lesquelles j'ai fait passer plus de 60 A-h, ne m'ont jamais permis d'obtenir un dérivé chloré quelconque.

Chloruration de la benzophénone. — Ce composé étant insoluble dans l'acide chlorhydrique, je l'ai dissous dans un mélange de cet acide et d'acide acétique. Le tableau II contient les résultats que j'ai obtenus.

(1) RICHARD, Thèse, Paris, 1904.

TABLEAU II.

Composition de l'électrolyte			Amp.-heures	Voltage moyen	R^{ts} en courant en produit brut 0/0	Densité anodique A/dm²	Température	Remarques
Benzophénone	ClH	Acide acétique						
50 g.	40 g.	100 g.	2	8,6	40	64	40°	sans poreux
50	50	150	10	10	50	64	15	—
50	50	150	80	10	50	1,28	15	—
50	50	100	30	10	62	64	15	avec poreux
50	45	200	24	14	70	64	20	sans poreux

Le dérivé chloré, obtenu sous forme d'une huile lourde et visqueuse de couleur rouge, est très difficilement séparable à l'état pur. Néanmoins, la proportion de chlore qu'il contient et son point d'ébullition (330°) correspondent à une monochlorobenzophénone $C^6H^5COC^6H^4Cl$.

Chloruration de l'acétophénone. — L'acétophénone est soluble dans l'acide chlorhydrique, mais sa solution ne se conserve pas. Après 24 heures de repos, une solution de 20 gr. de $CH^3.CO.C^6H^5$ et 28 gr. ClH concentré (quantité minima pour dissoudre 20 gr. d'acétophénone) se sépare en deux couches et l'acétophénone monte à la surface. Dans ces conditions, au cours de l'électrolyse, la chloruration a bien lieu, mais il semble, d'après l'aspect de l'expérience, qu'elle ait lieu à quelque distance des électrodes et qu'il faille l'attribuer à du chlore gazeux plutôt qu'à du chlore électrolytique. Quoi qu'il en soit, le dérivé chloré qui prend naissance, étant plus lourd que le produit primitif, tombe au fond; à partir de ce moment, on n'électrolyse plus que de l'acide chlorhydrique et le voltage tombe au-dessous de 4 v. Toutefois, l'acétophénone peut se dissoudre et se conserver en solution en présence d'une plus grande quantité de ClH et aussi de l'acide acétique. Les résultats contenus dans le tableau III ci-après se rapportent à des expériences effectuées avec de pareils mélanges et ont pour but d'en déterminer la composition optima.

TABLEAU III.

N° des essais	Composition de l'électrolyte				Amp.-heures	Voltage moyen	Densité anodique A/cm²	Rendements 0/0	Remarques
	Acétophénone	ClH	Acide acétique	Eau					Anodes en Pt
1	15 g.	50 g.	40 g.		45	9	0,37	12	sans poreux
2	25	55	55		27,5	8	0,37	35	—
3	25	150	100		22	14	0,25	45	—
4	25	20	10		41	12	0,25	30	—
5	20	30	30		24	15	0,74	50	—
6	20	30	50		35,3	14,5	0,85	20	avec poreux
7	20	30	50		35,3	14,5	0,25	35	sans poreux
8	20	70	50	10 g.	36,2	14	0,75	40	—
9	20	70	50	20	34,2	7,9	0,75	70	—
10	20	80	50	50	24,25	6,5	0,60	80	avec poreux
11	20	80	50	50	24,25	5,6	0,60	75	sans poreux

Nous voyons que la meilleure composition de l'électrolyte est celle de l'expérience n° 10.

La comparaison des expériences 10 et 11 montre l'heureuse

influence du poreux, d'où l'on peut conclure que l'action réductrice de l'hydrogène cathodique n'est pas sans influence.

Séparation du dérivé chloré. — La monochloracétophénone obtenue est très pure: lavée à l'eau distillée, neutralisée en sa solution éthérée par du bicarbonate de sodium et enfin séchée sur du sulfate de sodium calciné, elle titre 98 0/0 de $CH^2Cl.CO.C^6H^5$. Cependant, elle ne cristallise pas. Pour obtenir un produit cristallin, j'ai refroidi le produit obtenu dans de la glace et je l'ai jeté sur un petit filtre de Buchner. Le produit resté sur le filtre est absolument pur. L'huile qui passe est reprise par l'éther, neutralisée par du bicarbonate et séchée pendant 48 heures sur du sulfate de sodium. On distille, après avoir évaporé l'éther. Ce qui passe entre 235° et 245° (90 0/0), soumis à un refroidissement dans la glace, cristallise et, après essorage à la trompe, constitue un produit pur. Pour le purifier encore mieux, on peut le dissoudre dans l'alcool et le précipiter par l'eau.

J'ai fait, également, quelques expériences avec des anodes en fer, zinc, aluminium, nickel et graphite; j'ai, dans tous les cas, constaté une chloruration profonde, mais sans importance pratique. Naturellement, les anodes métalliques sont elles-mêmes chlorurées.

Chloruration de la propiophénone. — J'ai déterminé les conditions optima pour l'obtention d'un produit brut contenant beaucoup du dérivé monochloré de la propiophénone. Par analogie avec l'acétophénone, il y a lieu de prévoir que la propiophénone, donnera des substitutions dans la chaîne aliphatique et que l'on obtiendra les deux dér.: $CH^2Cl.CH^2.CO.C^6H^5$ et $CH^3.CHCl.CO.C^6H^5$.

En réalité, la distillation fractionnée de l'huile obtenue fournit deux liquides, un qui passe à 215°, l'autre à 225°. Les dosages du chlore donnent, pour l'un et l'autre, un degré de pureté de 96 0/0. Le tableau IV ci-dessous résume les résultats qui ont été obtenus. On a employé des électrodes en platine et une densité anodique d'environ 1 amp./cm^2.

TABLEAU IV.

Composition de l'électrolyte			Ampères-heures	Voltage moyen	Densité anodique (A./cm^2)	Rendement en dérivé monochloré 0/0	Remarques
Propiophénone	Acide acétique	ClH					
20 g.	50 g.	50 g.	24,75	11	0,75	60	avec poreux
20	50	80	21,5	10	1	90	—
20	30	55	10	8	0,5	70	—
20	30	50	40	8,8	1,25	90	—
20	30	50	40	9,2	1,25	87	sans poreux

Chloruration de la cyclohexanone. — La cyclohexanone donne, facilement, par chloruration électrochimique, un dérivé monochloré. Il résulte des électrolyses que j'ai effectuées sur cette question, et dans lesquelles le dissolvant était uniquement de l'acide chlorhydrique, qu'il est préférable de travailler avec des solutions très diluées par rapport à la cyclohexanone (environ 5 gr. de cyclohexanone dans 100 gr. ClH). Le produit obtenu, la monochlorocyclohexanone, est très difficilement cristallisable.

(Laboratoire d'Electrochimie de l'Université de Toulouse.)

N° 51. — Etude sur les glycérophoaphomolybdates; par M. Paul FLEURY

(23.1.1932.)

On connaît de longue date les complexes formés par l'union des phosphates avec l'acide molybdique et leur utilisation en analyse qualitative et quantitative a donné lieu à de nombreuses recherches. Mais il ne semble pas que l'attention ait été attirée sur la formation possible de complexes analogues avec les glycérophosphates.

On paraît même admettre implicitement que les glycérophosphates ne réagissent pas avec l'acide molybdique et il est classique de rechercher les phosphates en présence des glycérophosphates à l'aide d'un réactif nitro-molybdique qui ne donne aucun précipité avec les glycérophosphates.

Au cours des recherches sur le dosage des phosphates dans les glycérophosphates que nous avons poursuivies avec Z. Sutu (1), il y a quelques années nous avons eu l'occasion de faire quelques observations qui ont attiré notre attention sur ce problème. Parmi celles-ci la plus frappante est la suivante : en appliquant la méthode de Copaux au dosage des phosphates en présence des glycérophosphates, nous avons constaté que la dose de molybdate de sodium à introduire dans le milieu pour y amener la précipitation de l'acide phosphorique était bien plus considérable (3 à 4 fois plus) en présence de glycérophosphate qu'en son absence, « comme si, disions-nous, l'acide glycérophosphorique détournait à son profit une partie du molybdate ». Il nous a semblé qu'il y avait quelque intérêt à examiner si l'éthérification d'une des fonctions acides de l'acide phosphorique par la glycérine faisait disparaître ou non la réaction de cet acide vis-à-vis dé l'acide molybdique.

Notre travail se divise naturellement en deux parties : dans la premiere nous avons cherché à montrer qu'en solution aqueuse, les glycérophosphates sont susceptibles d'entrer en réaction avec l'acide molybdique, bien qu'il n'y ait apparition d'aucun précipité.

Dans la deuxième partie nous nous sommes proposés d'isoler les complexes mis en évidence, c'est-à-dire les glycérophosphomolybdates.

Première partie. — *Réaction en solution aqueuse de l'acide molybdique et des glycérophosphates.*

Nous avons pu mettre en évidence la réalité d'une interaction en solution aqueuse, de l'acide molybdique et des glycérophosphates par deux méthodes : l'une physique, l'autre chimique.

A) *Méthode physique.*

La méthode physique est basée sur le principe suivant : Darmois (2), étudiant l'exaltation considérable du pouvoir rotatoire

(1) P. Fleury et Z. Sutu, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1927, t. 5, p. 56-63

(2) E. Darmois, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, pp. 621 et 723.

produite par addition d'acide molybdique à une solution aqueuse d'acide malique, a isolé un molybdomalate d'ammonium cristallisé doué d'un pouvoir rotatoire extrêmement élevé.

L'introduction d'un phosphate dans la solution de ce complexe amène une diminution du pouvoir rotatoire, fonction, toutes choses égales d'ailleurs, de la concentration en phosphate, par suite de la formation d'un phosphomolybdate inactif sur la lumière polarisée.

Nous avons alors cherché à nous rendre compte ce que devenait ce phénoméne, lorsqu'on remplace, équimoléculairement, le phosphate par un glycérophosphate soit α, soit β.

Le molybdomalate d'ammonium est préparé à l'aide du procédé décrit par Darmois (3).

Nous sommes assurés de sa pureté d'une part par le dosage d'ammoniaque, de l'autre par la détermination du pouvoir rotatoire pour la raie D du sodium.

Darmois donne α pour 3 raies de l'arc au mercure, les raies 5780 Å, 5460 et 4360. Pour α 5780, il indique $+219°$ (pour $C = 7$ à 40). Pour les autres il donne seulement la dispersion rotatoire :

$$\frac{\alpha_{4360}}{\alpha_{5780}} = 2,26 \quad \text{et} \quad \frac{\alpha_{5460}}{\alpha_{5790}} = 1,16$$

On en déduit : $\alpha_{4360} = +495°$ et $\alpha_{5460} = +248°$

Si on extrapole, on devrait avoir pour α_{589} (raie D du sodium) $= +200°$. — L'expérience nous a donné $+ 204°,30$.

Données expérimentales : 0,9974 pour 10 cm³ de solution

d'où : $\gamma = 0,0997 \quad a = +40°42' \quad l = 2$

$$\alpha = \frac{a}{2 \times \gamma} = \frac{40°,70}{0,0997 \times 2} = +204°,30 ; \; t = 18\text{-}20°$$

Nous avons utilisé les solutions suivantes :

1° Solution de molybdomalate d'ammonium $(MoO^4)^2, C^4O^5H^6(NH^4)^2, 2H^2O$ (P. M. 526) à 10 gr. pour 200 cm³ de solution ;

2° Solution de phosphate disodique $PO^4Na^2H\ 12H^2O$ (P. M. 358) à la concentration décimoiaire ;

3° Solution de β-glycérophosphate de sodium cristallisé à $5H^2O$ (P. M. 306) à la concentration décimoiaire ;

4° Solution d'α-glycérophosphate de sodium obtenu par double décomposition du carbonate neutre de sodium et de l'α-glycérophosphate de calcium $1.5H^2O$ (P. M. 237), la concentration est également décimolaire.

Toutes nos expériences ont été faites d'après le schéma ci-dessous :

Sol. de molybdomalate d'ammonium	2 cm³
Sol. de phosphate ou de glycérophosphate.	N cm³
Eau	9,5 pour 10 cm³

On détermine le pouvoir rotatoire d'une série de solutions où N varie de 0 à 8 cm³.

(3) E. Darmois, *J. de Phys. et du Radium* (6), 1923, t. 4 p. 49.

Dans ces conditions la concentration en molybdomalate d'ammonium se rapproche de 0,04 M utilisée par Darmois.

Les concentrations moléculaires du phosphate et des glycérophosphates étaient les suivantes :

	1	2	4	8
N (en cm³)	1	2	4	8
Concentration en M dans l'expérience.	0,01 M/100	0,02 M/50	0,04 M/25	0,08 M/12,5

Voici nos résultats :

n (en cm³)	0°	1	2	4	8
Phosphate disodique...	+ 8° 07	+ 5° 12	+ 3° 00	+ 0° 6	+ 0° 02
β-glycéro disodique....	+ 8,07	+ 5,66	+ 3,03	+ 2,03	+ 0,75
α-glycéro disodique....	+ 8,07	+ 5,66	+ 4,17	+ 2,24	+ 0,85

Ces résultats sont traduits dans le graphique ci-dessous :

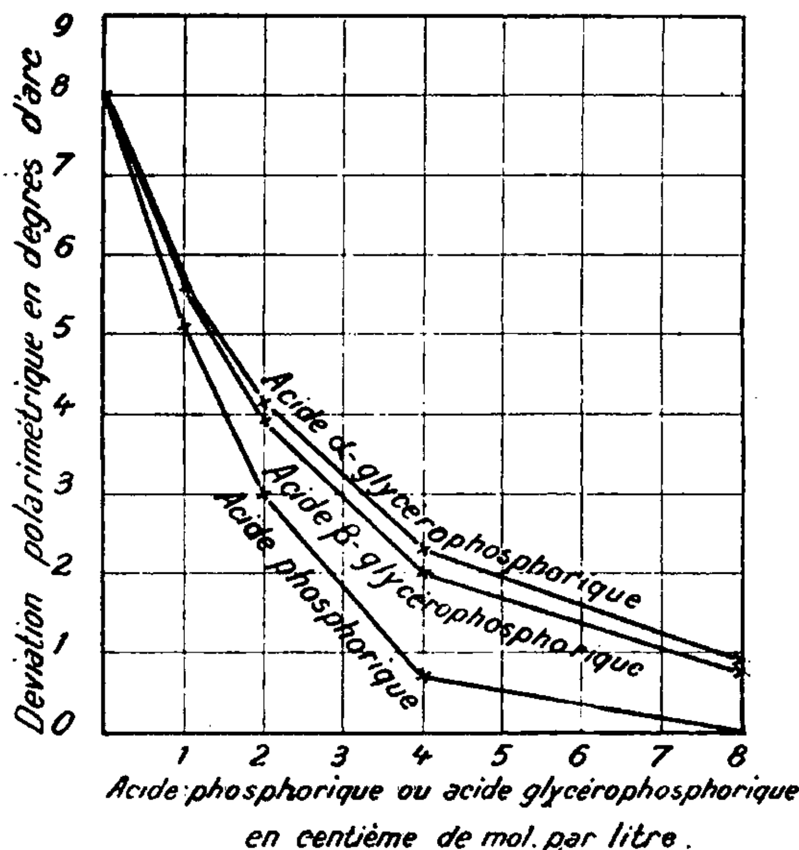


Fig. 9.

On voit que qualitativement les glycérophosphates α et β se conduisent comme le phosphate disodique.

Au point de vue quantitatif, les trois sels ont la même action aux faibles concentrations (M/100), mais l'action du phosphate aux fortes concentrations est plus marquée.

Les deux glycérophosphates isomères α et β ont une action comparable.

B) *Méthode chimique.*

Elle est basée sur l'observation suivante : si on mélange une solution de molybdate d'ammonium préalablement neutralisée à l'hélianthine avec une solution de phosphate ou de glycérophosphate monoalcalin (donc également neutre à l'hélianthine) on constate que le p_H de la solution augmente, la solution devient alcaline à l'hélianthine : on peut traduire le fait en disant qu'une partie du molybdate d'ammonium se combine au phosphate (ou au glycérophosphate) et que, par le fait même, une certaine quantité d'ammoniaque se trouve libérée.

La quantité d'acide qu'il faut ajouter pour rétablir le p_H primitif peut servir, dans certaines conditions, à traduire quantitativement la réaction.

Les conditions que nous avons réalisées sont les suivantes :

Dans des expériences préliminaires, nous déterminons d'abord le volume d'acide chlorhydrique normal à ajouter à une série de solutions de molybdate d'ammonium de concentration progressivement croissante pour les neutraliser à l'hélianthine.

Pour cela nous utilisons une solution de molybdate d'ammonium telle que 1 cm^3 de cette solution contienne une millimolécule de MoO^3.

Le molybdate d'ammonium cristallisé ordinaire correspond à la formule $7MoO^3$, $6NH^3$, $3H^2O$ [que l'on peut écrire aussi : $4MoO^3$, $3MoO^4(NH^4)^2$] de P. M. 1236 ; nous avons préparé une solution contenant 1236/7 soit 176,6 de molybdate d'ammonium par litre.

Nous nous arrangeons pour que chaque expérience contenant X gouttes d'hélianthine à 0,2 0/0 ait un volume global constant d'environ 50 cm^3 après addition d'un volume variable de solution de molybdate d'ammonium M/7. On y ajoute ClH $n/2$ jusqu'à virage, comparativement avec un témoin. Voici nos résultats :

Expériences d'un volume total de 50 cm^3.

Dans les 50 cm^3 MoO^3 en millimol.	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	16	20
ClH en millimol................	0,32	061	0,90	1,16	1.33	1,62	1,82	2,0	2,37	2,8	3,6	4,27

On voit que la quantité de solution acide à ajouter n'est pas linéairement proportionnelle à la quantité de MoO^3 introduite, c'est pourquoi nous avons été obligé de déterminer cette quantité pour chaque cas. On voit cependant que pour les solutions suffisamment diluées, le volume d'acide à ajouter correspond à peu près à 2 molécules pour $7MoO^3$.

La neutralité à l'hélianthine correspond donc à l'enlèvement de $2NH^3$, donc à un molybdate de formule $7MoO^3$, $4NH^3$, $2H^2O$ [qu'on peut aussi écrire $2MoO^4(NH^4)^2$].

Nous faisons alors une série d'expériences parallèles aux précédentes, mais qui en diffèrent seulement par l'addition à chacune d'elles de 10 millimolécules, soit de phosphate monosodique, soit de β-glycérophosphate monosodique, soit de l'isomère α.

Dans ce but, nous utilisons des solutions de phosphate disodique M/10(PO^4HNa^2, $12H^2O$ PM. = 358) à 35gr.8 p. 1000 cm^3, de glycérophosphate cristallisé (sel à $5H^2O$ P. M. 306) à 30gr.6 p. 1000, et

de l'isomère α également M/10 (*), et nous préparons avec chacune d'elle nne solution neutre à l'hélianthine d'après la formule ci-dessous :

Sol. de phosphate ou de glycérophosphate disodique M/10.	250 cm³
Solution normale d'acide sulfurique....................	25 cm³
Hélianthine à 2 p. 1000................................	5 cm³
Eau q. s. pour 500 cm³.	

La solution est ainsi M/20.

Dans les expériences décrites plus haut, expériences d'un volume global de 50 cm³, nous ajoutons la quantité d'acide déterminée au tableau précédent pour amener le molybdate au virage de l'hélianthine, et nous remplaçons 20 cm³ d'eau distillée par 20 cm³ de l'une de ces trois solutions (ce qui représente donc 10 millimolécules) qui sont également neutres à l'hélianthine.

On constate alors que dans tous les cas, l'hélianthine passe au jaune. On ajoute alors dans chaque cas, une solution *n*/2 d'acide chlorhydrique Q.S pour rétablir la coloration rouge orangé primitive. On note le volume de solution ainsi utilisé que l'on traduit en millimolécules d'acide monovalent.

Voici les résultats obtenus.

Expérieuce d'un volume global de 50 cm³.

Sol. de molybdate NH^4 neutralisée à l'hélianthine, exprimée en millimol. de MoO^3	10 millimol. de phosphate monosodique	+ 10 millimol. de β-glycérophosph. monosodique	+ 10 millimol. d'α-glycérophosphate monosodique
0	0,00	0,00	
1	0,30	0,12	0.16
2	0,30	0,30	0,32
3	—	0,41	0,46
4	0,55	0,44	8,48
5	—	0,46	0,46
6	0,97	0,45	
7	1,55		
8	1,70	0,45	
10	1,70	0,45	
12	1,75		
16	1,70		
20	1,70		

Les chiffres indiquent les quantités de ClH exprimées en millimolécules, nécessaires pour ramener la neutralité à l'hélianthine. Ces résultats sont traduits dans le graphique ci-après.

(*) La solution d'α-glycérophosphate de sodium neutre à l'hélianthine est obtenue directement par double décomposition entre l'α-glycérophosphate de calcium [O. Bailly (4)] et un mélange en proportion convenable et équimoléculaire d'acide oxalique et d'oxalate neutre de sodium.

(4) O. Bailly. *Thèse Sciences*, Paris, 1916.

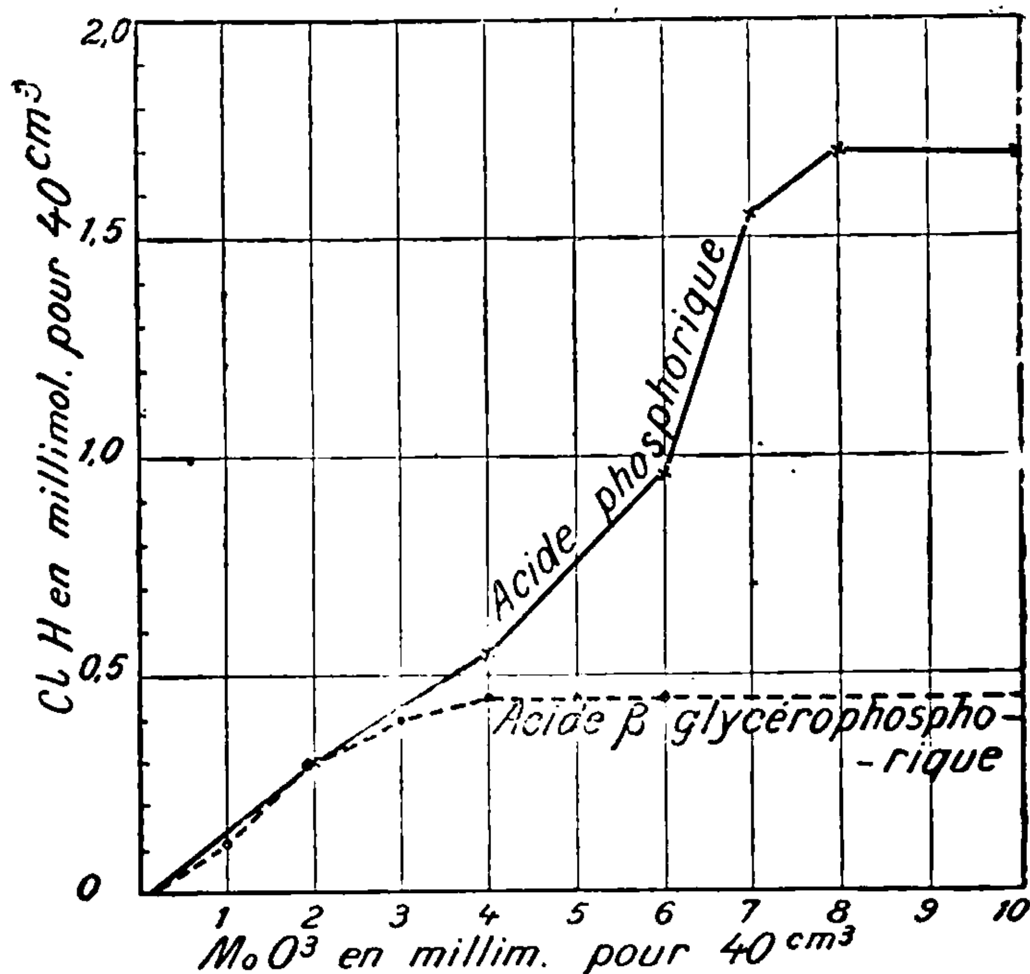


Fig. 2.

L'examen de ces résultats et de ce graphique amène à des conclusions analogues à celles du chapitre précédent. Au point de vue qualitatif. les deux glycérophosphates de sodium se conduisent comme le phosphate. Ils réagissent avec l'acide molybdique. Au point de vue quantitatı f, cette réaction est moins marquée avec les deux glycérophosphates de sodium. En première approximation on peut admettre que, dans les conditions de nos expériences, c'est-à-dire en milieu de p_H 4,5 environ, le phosphate bloque 7 à 8 MoO^3 tandis que les glycérophosphates n'en bloquent que 2,55 à 3.

DEUXIÈME PARTIE. — *Isolement et composition des glycérophosphomolybdates.*

Ayant acquis, à la suite des essais précédents, la conviction que l'acide phosphorique éthérifié par la glycérine avait cependant conservé, au moins partiellement, sa propriété de former en solution aqueuse des complexes avec l'acide molybdique, nous nous sommes demandé s'il était possible d'isoler ces complexes à l'état cristallisé, afin de confirmer les déductions tirées des résultats obtenus précédemment.

Après une série d'essais infructueux poursuivis en évaporant dans le vide des mélanges en diverses proportions de glycérophos-

phate monoammonique et de molybdate d'ammonium, nous avons cherché à isoler ces combinaisons par précipitation alcoolique de solutions aqueuses convenables. l'expérience nous ayant montré que, pris séparément, des solutions aqueuses de glycérophosphates monoalcalins et celles d'acide molybdique ne précipitaient pas, même après addition de un à deux volumes d'alcool à 90°. Comme acide molybdique nous avons utilisé l'hydrate jaune de Rosenheim (5) obtenu selon les données de cet auteur (**).

Disons tout de suite que les recherches poursuivies avec les α-glycérophosphates n'ont pas encore abouti à l'heure actuelle, tandis que, après quelques tâtonnements, nous avons obtenu très facilement un glycérophosphomolybdate de potassium, et plus difficilement, mais également à l'état cristallisé, un glycérophosphomolybdate de sodium.

Nous avons employé des solutions de β-glycérophosphates monoalcalins, en utilisant un β-glycérophosphate de calcium obtenu par double décomposition entre du β-glycérophosphate de sodium cristallisé à $5H^2O$ et le chlorure de calcium.

Ce glycérophosphate de calcium était traité par une quantité calculée d'un mélange équimoléculaire d'acide oxalique et d'oxalate neutre, soit de sodium, soit de potassium, de façon à obtenir après agitation prolongée et filtration une liqueur contenant un glycérophosphate monoalcalin à la concentration M/2,5 ou 0,5 M, ce qui représente une concentration pour le sel de Na de 7,8 pour 100 et pour celui de K de 8,3.

On constate que dans de telles solutions, il est facile de dissoudre des quantités relativement importantes d acide molybdique jaune de Rosenheim, il ne reste insoluble qu'une petite quantité d'un produit blanc, que nous n'avons pas identifié et qui est peut-être un acide molybdique très condensé ou un molybdate d'ammonium très pauvre en ammoniaque

(5) P. ROSENHEIM (avec A. Bertheim), *Z. anorg. Chem.*, 1903, t. 34, p. 429, et *Ibid.*, 1906, t. 50, p. 320.

(**) Acide molybdique hydraté $MoO^3.^2H^2O$ selon Rosenheim. Dans 1000 d'acide azotique à 29-30 0/0 de NO^3H verser peu à peu en agitant une solution de 159 gr. de molybdate d'ammonium dans 1000 cm³ d'eau. Dans le mélange qui est limpide faire dissoudre 200 gr. de nitrate d'ammonium. Laisser en repos. La précipitation commence au bout de quelques jours. Elle est totale d'après Rosenheim au bout de un mois. En fait, ce délai est très variable et peu varier de 1 mois à 4 mois.

Le produit jaune obtenu est séparé sur un entonnoir de porcelaine et lavé soigneusement avec de l'eau refroidie vers 5 à 7° (un litre employé par fractions de 100 cm³) jusqu'à disparition d'ammoniaque. On sèche dans le vide.

Le rendement est variable, nous avons obtenu dans deux opérations menées identiquement, mais avec des molybdates différents 84 gr. et 111 gr.

Le produit obtenu répond sensiblement à la formule MoO^3, $2H^2O$. En effet, une prise d'essai de 0gr,343 titrée à l'eau de baryte en présence de phtaléine a consommé un volume de cette solution qui correspondait à 0gr,346 de MoO^3, $2H^2O$.

Glycérophosphomolybdate de potassium.

Préparation. — La première préparation qui ait fourni un produit cristallisé au microscope a été faite de la façon suivante : Dans 20 cm^3, d'une solution de M/2,5 de glycérophosphate monopotassique (P. M. = 210) représentant 1,68 de produit, on dissout 1^{gr},8 d'acide molybdique de Rosenheim (MoO^3, $2H^2O$, P. M. = 180), soit 2 molécules pour 1 de glycérophosphate.

Après filtration, on ajoute peu à peu en agitant de l'alcool à 90°. Vers 25-30 cm^3 un trouble apparaît, on continue l'addition jusqu'à ce qu'on ait ajouté 75 cm^3 d'alcool. Huit jours après, on sépare le précipité qui apparaît cristallisé au microscope. On le lave avec un mélange obtenu avec 20 cm^3 d'eau et 75 cm^3 d'alcool à 90°. On sèche à l'air libre. On recueille ainsi 2^{gr},3 de produit. C'est la préparation que nous désignons par le numéro 36. Le produit blanc ainsi obtenu est facilement soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool; à la lumière même diffuse, il se colore rapidement en bleu.

Une analyse qualitative nous a montré qu'il contenait du molybdène (précipité pour SH^2) de la matière organique (brunit fortement par action de l'acide sulfurique à chaud), du phosphore organique (rien directement par le réactif molybdique, mais précipite abondamment après minéralisation sulfo-nitrique), du potassium (précipité par le réactif cobalti-nitrite de sodium).

Pour préparer ce même produit cristallisé en cristaux visibles à l'œil nu, voici la technique qui nous a donné les meilleurs résultats.

Dans 95 cm^3 d'une solution M/20 de glycérophosphate acide de potassium, on ajoute 10 gr. d'acide molybdique de Rosenheim. Au bout de 48 heures, en agitant de temps à autre, la dissolution est complète, sauf le petit résidu blanc que l'on sépare par filtration.

Au filtrat limpide, on ajoute alors peu à peu en agitant, 95 cm^3 d'alcool à 90°. La liqueur reste limpide.

On la met à la glacière. Au bout de quelques heures, il commence à se déposer des cristaux. Au bout de 12 heures les cristaux bien formés sont assez abondants, on retire le flacon de la glacière, on le laisse 24 heures à la température ordinaire, à l'obscurité, puis on remet 10 jours à la glacière. On sépare alors les cristaux et on les lave avec un mélange d'eau et d'alcool à volume égaux. On récolte ainsi : 7^{gr},90 de cristaux, les eaux mères remises à la glacière abandonnent lentement de nouveau cristaux.

Composition quantitative. — Nous avons dosé le molybdène, le phosphore et le potassium.

Le molybdène a été dosé d'abord par pesée à l'état de sulfure selon la technique indiquée par Travers et Malaprade (6), ensuite par la méthode de Denigès (7) (réduction en bleu de molybdène par l'aluminium et titrage au permanganate).

(6) Travers et Malaprade, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 3, p. 1544.
(7) Denigès, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 330.

Le phosphore a été déterminé après minéralisation sulfonitrique par précipitation à l'état de phospho-molybdate d'ammonium et titrage alcalimétrique de ce corps d'après Neumann, selon la technique de Machebœuf (8).

Le dosage du potassium a été effectué en titrant au permanganate le précipité de cobaltinitrite de potassium.

Voici les résultats.

	Trouvés: Préparation N° 36		Trouvés: Autre préparation		Calculés pour 2,5 MoO^3, 1 glyceroph. K^2, 2,5 H^2O
Molybdène en MoO^3	54,7 55,3 54,7 54,3	Moyenne 54,8			55,2
Phosphore en P	4,80		4,74 4,80	4,77	4,75
Potassium en K	12,03 12,60	12,31	12,45 12,52	12,48	12,1

Propriétés. — Les cristaux obtenus bleuissent très rapidement à la lumière, mais restent inaltérés à l'obscurité. — Ils se dissolvent très rapidement dans l'eau en donnant une solution un peu louche qui bleuit à la lumière. Le p_H de cette solution est de 4,4 à 4,5. — Elle peut être titrée en présence de phtaléine: $63^{mg},3$ de ce sel dissous dans 5 cm^3 d'eau ont exigé pour leur neutralisation à la phtaléine $5^{cm3},03$ de solution décinormale de soude.

Le calcul pour un poids moléculaire de 653 susceptible de fixer à la neutralité à la phtaléine, 5 mol. de soude donne $5^{cm3},00$.

Ce résultat vient donc confirmer l'exactitude de la formule que nous avons déduite de nos dosages. Il montre également que le complexe, dont l'existence a été établie en milieu acide, n'existe plus en milieu neutre à la phtaléine, puisque l'on retrouve intégralement l'acidité prévue par la formule.

Glycérophosphomolybdate de sodium.

Préparation. — En utilisant une méthode calquée sur la précédente, on constate que pour obtenir un dépôt à la glacière, il faut ajouter un volume d'alcool bien plus considérable, comme si le composé cherché était beaucoup plus facilement soluble dans les mélanges hydroalcooliques.

Après quelques essais, dont quelque-uns nous ont donnés des produits cristallisés (l'un deux a été analysé sous le n° 80. voir plus loin), nous arrivons à la technique ci-dessous :

Solution M/2,5 (soit 7.76 0/0) de glycérophosphate monosodique	210 cm^3
Acide molybdique de Rosenheim	23 g.

(8) P. Machebœuf, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1926, t. 8, p. 464.

Au bout de trois jours, la dissolution est complète. Après filtration, on ajoute peu à peu en agitant :

Alcool à 90°.................... 1050 cm^3

ce qui donne un liquide limpide. On met à la glacière. Au bout de 24 heures, il y a d'abondants cristaux au fond du récipient et sur les parois. Trois jours après, on laisse revenir à la température ordinaire (à l'obscurité), les cristaux ne se redissolvent pas. On remet à la glacière pendant un mois, on recueille alors les cristaux et on les lave avec un mélange constitué par 10 cm^3 d'eau et 40 cm^3 d'alcool à 90°. On sèche à l'air libre. Le produit obtenu très bien cristallisé pesait 14gr,50.

Ses propriétés sont comparables à celles du sel de potassium correspondant, sauf qu'il paraît plus facilement soluble dans l'eau.

Composition. — Nous y avons dosé le molybdène et le phosphore par les méthodes signalées plus haut et le sodium par pesée du sel de Streng, selon la technique de Blanchetière-Kahane (9).

Nous avons tenté de doser l'eau par déshydratation.

Cette eau ne part que très lentement à la température ordinaire. Au bout de 3 mois en présence d'anhydride phosphorique, dans un vide de 5 m/m, la perte de poids ne paraissait pas terminée.

C'est ce chiffre que nous donnons donc dans notre analyse :

	Trouvés				
	Préparation n° 80		Autre préparation		Calculé pour 2,5 MoO^3, 1 glycéroph Na^2, $4H^2O$
Molybdène en MoO^3	55,45 55,55	55,50	54,6 55,7	55,1	55,5
Phosphore en P	4,62 4,74	4,70			4,77
Sodium en Na	7,45 7,48	7,46	7,23 7,48	7,38	7,09
Eau			9,9		11,2

Propriétés. — Elles sont comparables à celles du sel de potassium. Le titrage pour la soude en présence de la phtaléine donne pour 311 mg., 23 cm^3 en soude décinormale, au lieu de 24,00 calculé pour un poids moléculaire de 643.

Les deux glycérophosphomolybdates obtenus ne diffèrent donc que par leur teneur en eau. Dans les deux cas ils contiennent 2,5 molécules de MoO^3 et 2 atomes de métal alcalin pour 1 molécule d'acide glycérophosphorique.

Résumé et conclusions.

Dans la première partie de ce travail, nous montrons qu'en milieu aqueux les glycérophosphates alcalins étaient susceptibles d'agir comme les phosphates :

(9) E. Kahane, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1930, t. **11**, p. 425.

1° Sur une solution de molybdomalate d'ammonium dextrogyre pour en diminuer et même annuler le pouvoir rotatoire;

2° Sur une solution de molybdate d'ammonium neutre à l'hélianthine pour la rendre alcaline à cet indicateur, montrant ainsi que qualitativement l'acide glycérophosphorique réagissait comme l'acide phosphorique sur l'acide molybdique.

L'étude quantitative de ces deux phénomènes montre, toutefois, que l'activité de ces acides glycérophosphoriques (comparables entre eux) est beaucoup moins marquée que celle de l'acide phosphorique.

Dans la *deuxième partie* nous indiquons comment il est possible d'isoler, tout au moins avec les isomères β des produits cristallisés répondant à la formule d'un glycérophosphomolybdate. Nous avons établi la composition des sels de potassium et de sodium. Ceux-ci ne diffèrent que par leur hydratation (sel de K : $2{,}5H^2O$ et sel de Na : $4H^2O$) et correspondent à la formule générale, $2{,}5\ MoO^3$, glycérophosphate M^2, nH^2O.

On peut en conclure que, malgré son éthérification par la glycérine, l'acide phosphorique conserve, bien qu'atténuée, sa propriété de former des complexes avec l'acide molybdique, complexes qui ne paraissent exister qu'en milieu acide.

N° 52. — Dosage volumétrique du magnésium en présence d'acide libre et de métaux alcalins; par MM. J. CLARENS et J. LACROIX.

(28.1.1932.)

La précipitation du magnésium à l'état de carbonate ne peut être utilisée, comme elle l'est pour d'autres métaux lourds, cette précipitation étant toujours incomplète même après ébuilition prolongée. On résout quelquefois la difficulté en précipitant ce métal par le carbonate d'ammonium en milieu très riche en alcool. Cette façon de procéder a, en matière d'analyse volumétrique, des inconvénients évidents.

On arrive à une précipitation totale du magnésium *en faisant bouillir une dizaine de minutes la solution étudiée avec un excès de carbonate de sodium en présence de quelques milligrammes d'alumine précipitée et séchée à l'air.*

Il est bien évident que si, dans la solution à titrer, il existe en même temps du calcium par exemple, il sera précipité avec le magnésium.

Pour préciser, donnons un exemple : $0^{gr},620$ de magnésium pur dissous dans un léger excès de ClH, la solution obtenue a été étendue à 500 cm³. L'équivalent du magnésium étant 12,16, 10 cm³ de cette solution correspondent à $10 \times \frac{6{,}20}{6{,}08} = 10{,}2$ d'une liqueur $n/10$. A 5 cm³ de la solution acide de chlorure de magnésium, correspondant à $5^{cm^3},10$ de liqueur $n/10$, on ajoute environ 50 cm³ d'eau et quelques gouttes de la solution habituelle de rouge de méthyle.

A l'ébullition, on neutralise exactement au jaune par addition de $0^{cm^3},68$ d'une solution de potasse $n/10$, ce qui donne l'acidité libre des 5 cm³ de solution. On ajoute à la solution 10 cm³ de carbonate de sodium correspondant à $10^{cm^3},10$ de solution $n/10$ et l'on porte à l'ébullition. Il se produit un précipité très net. On ajoute alors quelques milligrammes d'alumine (30 environ). Le précipité d'abord d'aspect presque gélatineux se résout en éléments distincts qui tombent très facilement au fond du vase quand, après 8 à 10 minutes d'ébullition, on met le liquide à refroidir. On porte le volume à 105 cm³, on filtre et on titre sur 100 cm³ le carbonate de sodium restant en ajoutant, si cela est nécessaire, quelques gouttes de rouge de méthyle et opérant bien évidemment à l'ébullition. Pour neutraliser l'excès de carbonate de sodium il faut $4^{cm^3},80$ d'une solution $n/10$ d'acide chlorhydrique. Le carbonate de sodium disparu, évalué avec la même unité, égale donc $4,80 \times \frac{105}{100} = 5,04$. Le magnésium de la solution est donc évalué par $10,10 - 5,04 = 5,06$, au lieu de 5,10 chiffre théorique.

Comme il a été dit plus haut, si dans la solution étudiée existe aussi du calcium, ce métal est précipité avec le magnésium.

Certains auteurs ont signalé la possibilité de fractionner à l'aide de réactifs indicateurs convenables la précipitation de la magnésie et de la chaux par l'emploi de solutions titrées de potasse ou de chaux. Des essais entrepris dans ce sens ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants. Il y a soit des entraînements mutuels de précipités, soit des retards de précipitation. Nous n'avons pu dépasser une précision de 5 à 6 0/0. Nous jugeons donc inutile de parler de nos tentatives dans ce sens. Le cas échéant, dans un mélange de sels de calcium et de sels de magnésium, nous précipitons sur un échantillon l'ensemble des deux métaux et, sur un autre échantillon, nous déterminons volumétriquement le calcium par la méthode à l'oxalate de calcium.

N° 53. — Dosage volumétrique de l'aluminium ; par MM. J. CLARENS et J. LACROIX.

(28.1.1932.)

La méthode suivie n'a aucune prétention à l'originalité. Elle est classique. Elle consiste à précipiter l'alumine d'un sel d'aluminium par un alcali, toute l'alumine et rien que l'alumine. L'exactitude des résultats dépendra du choix des réactifs indicateurs. Les erreurs proviennent surtout de la formation de sels doubles dont certains peuvent subsister en milieu nettement alcalin, même à l'ébullition.

Nous décrirons, sur des exemples concrets, le mode opératoire suivi.

Plusieurs cas peuvent se présenter.

1ᵉʳ cas : l'aluminium a été dissous dans un excès d'acide.

Exemple. On a dissous dans un assez large excès d'acide chlor-

hydrique 0gr,90 d'un échantillon d'aluminium commercial (98-99 0/0 de métal). La dissolution effectuée, on a étendu à 1000 cm³. A 10 cm³ de cette solution on ajoute environ 50 cm³ d'eau distillée et *une goutte* (25 gouttes au cm³) d'une solution d'hélianthine à 1 0/00. On verse ensuite, goutte à goutte, une solution $n/10$ de potasse tant que le liquide reste rose. A un certain moment, qu'on peut déterminer à une goutte près avec un peu d'habitude, le rose subit une chute brusque dans son intensité, indiquant le point exact de neutralisation de l'acide libre. La perception de ce virage est la partie un peu délicate de l'opération. Elle dépend de la quantité d'hélianthine ajoutée qui doit être juste suffisante pour que le rose soit nettement perceptible. Avec une goutte de la solution d'hélianthine à 1 0/00, une réduction du volume du liquide en expérience (60-70 cm³) rendrait moins nette la perception du virage qui pourrait même passer inaperçu pour une réduction trop forte, une seule goutte de potasse $n/10$ suffisant alors pour faire franchir brusquement l'étape indicatrice.

Dans l'exemple choisi on a lu à ce moment 3cm³,15 sur la burette. Une goutte de plus fait apparaître un léger précipité et la teinte vire à l'orangé. Quand on arrive au jaune (3cm³,65) le précipité d'alumine est déjà net.

On ajoute alors quelques gouttes de rouge de méthyle qui donne au liquide une teinte rose orangée. On porte à l'ébullition et on continue à verser de la potasse jusqu'au virage au jaune net et permanent. On lit alors 12cm³,95.

La quantité d'aluminium par 10 cm³, en cm³ de solution $n/10$ est ici : $12{,}95 - 3{,}15 = 9{,}80$.

2e cas : les solutions sont faiblement acides, peuvent même être légèrement alcalines à l'hélianthine. Elles ont souvent l'aspect un peu louche de solutions colloïdales. Si on se borne à évaluer la quantité d'aluminium par l'alcali nécessaire pour précipiter l'alumine, on trouve un résultat trop faible n'indiquant parfois que la moitié ou même le tiers de la quantité d'aluminium existant dans la solution.

On ramène ce cas au cas précédent en faisant bouillir la solution, pendant une demi-heure environ, avec un excès suffisant d'une solution chlorhydrique $n/10$.

Appliquons au dosage d'une solution d'alun de potassium.

La formation plus facile de sels basiques dans le cas des sulfates que dans celui des chlorures conduit évidemment à opérer les dosages de l'aluminium à l'état de chlorure plutôt qu'à l'état de sulfate. Mais l'addition d'un grand excès d'acide chlorhydrique rend cette méthode de dosage applicable sans inconvénient au cas d'un alun par exemple.

On a dissous 15gr,85 d'alun de potassium de façon à faire 1000 cm³. Cette solution renferme par litre 0gr,9 d'aluminium. L'hélianthiue y prend une coloration orangée. 10 cm³ sont maintenus à l'ébullition pendant une demi-heure environ, sous réfrigérant ascendant, avec 20 cm³ de ClH $n/10$, refroidis et additionnés de 10 à 15 cm³ d'eau et d'une goutte de la solution d'hélianthine à 1 0/00.

On effectue le dosage comme dans le premier cas. Il faut d'abord

$19^{cm^3},2$ de potasse $n/10$ pour arriver au virage déjà défini de l'hélianthine, puis encore $9^{cm^3},9$ pour obtenir le virage du rouge de méthyle.

Le résultat est donc 9,9 au lieu de 10,0, chiffre théorique.

La méthode est parfaitement applicable au cas où la solution renferme certains autres métaux, par exemple du calcium et du magnésium. Surtout dans le cas du magnésium, il y a entraînement d'une certaine quantité de $Mg(OH)^2$ dans le précipité d'alumine. Dans ce cas, quand le rouge de méthyle vire au jaune, on a nettement dépassé le point de précipitation exacte de l'alumine, souvent d'une quantité de l'ordre de $0^{cm^3},3$. Un titrage par retour est alors de rigueur. A l'aide d'une solution titrée acide $n/10$, on reviendra à la teinte indiquant le virage exact du rouge de méthyle. Alors la magnésie entraînée est redissoute et non l'alumine. Le résultat exact est donné en retranchant du volume de potasse versé le volume de retour, toujours très petit, de la solution acide.

Dans la solution ainsi neutralisée, on pourra doser le magnésium en faisant bouillir avec un volume mesuré d'une solution de carbonate de sodium titrée et en excès. L'alumine préexistant dans le liquide rendra totale la précipitation du magnésium.

Nos essais ont porté sur l'emploi d'autres réactifs indicateurs qui ne nous ont pas donné de résultats aussi satisfaisants que ceux obtenus avec l'hélianthine et le rouge de méthyle. Nous ne les rapporterons donc pas.

Nous insisterons encore sur la nécessité de la détermination précise du virage de l'hélianthine marquant la neutralisation de l'acide libre et précédant immédiatement la précipitation de l'alumine. Cette détermination exige une éducation préalable qui s'obtiendra facilement de la façon suivante : à l'aide d'aluminium pur ou de titre connu, on fera une solution de chlorure d'aluminium, décinormale par exemple. 10 cm^3 de cette solution seront étendus à 60 cm^3 environ, additionnés d'une goutte d'hélianthine, puis traités par une solution de potasse $n/10$, goutte à goutte. Arrivé au moment du virage, l'expérimentateur en notera toutes les particularités en repérant chacune d'elles par une division de la burette, puis, le jaune atteint, il ajoutera le rouge de méthyle, terminera le dosage comme il a été dit plus haut.

Il lira sur la burette un certain chiffre, 16,5 par exemple. Il regardera sur ses notes quelle est l'étape du virage correspondant à la division 6,5, et constatera, à 0,05 près, que cette étape est bien la chute du rose décrite dans le cours de cette note.

N° 54. — Sur les sels doubles de zinc de la classe des iodures ; par Em. VOYATZAKIS.

(11.2.1932.)

Le sel double de zinc $I^2ZnIK \cdot 2H^2O$ forme avec les amines et la quinoléine des combinaisons où le nombre de molécules de ces bases varie avec leur nature.

Iodure de zinc et m-toluidine. — Si l'on fait agir la métatoluidine sur une solution d'iodure de zinc dans l'alcool absolu, on obtient immédiatement des aiguilles cristallines blanches, solubies dans l'eau et l'alcool, qui, exposées à l'air, rougissent, en perdant probablement une molécule de toluidine. D'après l'analyse le produit correspond à la formule : $I^2Zn\,2\,CH^3C^6H^4NH^2$ (*m*).

Trouvé : I 0/0, 47,7; Zn 0/0, 12,7. — *Calculé* : I 0/0, 47,6; Zn 0/0, 12,6.

Préparation de l'iodure double de zinc et de potassium : *$I^2ZnIK\,2\,H^2O$*. — Le sel double de zinc a été préparé suivant la méthode de Spacu (1) en dissolvant 15gr,96 de I^2Zn et 8gr,3 de IK dans un peu d'eau. La solution aqueuse laisse déposer par évaporation dans un dessiccateur à l'acide sulfurique des cristaux blancs prismatiques.

Sel double d'iodure de zinc et de potassium et métatoluidine. — Si l'on ajoute de la métatoluidine à une solution de l'iodure double de zinc et de potassium dans l'acétone on obtient après 2 ou 3 jours des cristaux blancs cubiques qui, exposés à l'air, verdissent en perdant probablement une molécule de *m*-toluidine. D'après l'analyse le produit correspond à la formule : $I^2ZnIK^2CH^3C^6H^4NH^2$ (*m*).

Trouvé : I 0/0, 53,5; Zn 0/0, 9,3. — *Calculé* : I 0/0, 54,3; Zn 0/0, 9,3.

Sel double d'iodure de zinc et potassium et orthotoluidine. — On opère comme précédemment en mélangeant les solutions d'orthotoluidine et d'iodure de zinc et potassium dans l'acétone, il se forme des cristaux blancs prismatiques solubies dans l'eau : L'analyse du produit conduit à la formule : $I^2ZnIK^2CH^3C^6H^4NH^2$ (-*o*).

Trouvé : I 0/0, 53,5 ; Zn 0/0, 9,7. — *Calculé* : I 0/0, 54,3; Zn 0/0, 9,5.

Iodure de zinc et benzidine. — Si l'on ajoute une solution de benzidine dans l'acétone à une solution d'iodure de zinc dans le même solvant on obtient une poudre cristalline blanche qui répond à la formule $I^2Zn^2C^{12}H^{12}N^2$:

Trouvé : Zn 0/0, 6,08. — *Calculé* : Zn 0/0, 5,7.

Sel double d'iodure de zinc et de potassium et benzidine. — En opérant comme précédemment on obtient une poudre cristalline jaune soluble dans l'acide chlorhydrique. D'après l'analyse le produit correspond à la formule : $I^2ZnIK\,2\,H^2NC^6H^4C^6H^4NH^2$.

Trouvé : Zn 0/0, 7,7; I 0/0, 44,8. — *Calculé* : Zn 0/0, 7,6; I 0/0, 45,4.

Sel double d'iodure de zinc et potassium et quinoléine. — On obtient avec la quinoléine en opérant comme précédemment, des cristaux blancs solubies dans l'acide chlorhydrique étendu. L'analyse du produit conduit à la formule : $I^2ZnIK\,2\,C^9H^7N$.

Trouvé : Zn 0/0, 10,1 ; I 0/0, 60,9. — *Calculé* : Zn 0/0, 10,6 ; I 0/0, 6,15.

Pour analyser les produits ci-dessus on les dissout dans une solution étendue d'acide chlorhydrique et l'on précipite le zinc à l'état de $PO^4Zn(NH^4)$.

On dose l'iode par les méthodes connues.

(1) SPACU, *Chem. Centralblatt.*, 1927, t. II, p. 2170.

Les combinaisons préparées par Spacu (2) ont été obtenues en employant comme solvant l'acétone : les cristaux se forment immédiatement.

(Laboratoire de Chimie générale de l'Université de Salonique.
M. le Professeur T. Karantassis.)

N° 55. — Méthode physique pour le dosage du chlorure de potassium dans les sylvinites; par MM. E. CORNEC et H. KROMBACH.

(17.2.1932.)

La mesure de l'abaissement de température produit par la dissolution d'un poids fixe d'un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium dans un volume connu d'eau donne la composition du mélange (méthode de Gay-Lussac). Les résultats sont bons dans le cas des sels purs, ils sont mauvais dans le cas des sylvinites en raison de la présence de quantités importantes de substances insolubles dans l'eau.

En remplaçant l'eau par une solution saturée de chlorure de sodium, l'abaissement, dans le cas d'un mélange de chlorure de potassium, chlorure de sodium et substances insolubles, ne dépend pratiquement que de la teneur du mélange en chlorure de potassium. Les résultats obtenus dans le cas des sylvinites sont acceptables ; on les améliore en étalonnant l'appareil avec du chlorure de potassium pur et avec une sylvinite pauvre. La méthode se rapproche alors comme précision de celle à l'acide perchlorique. La méthode est rapide ; un dosage dure une demi-heure.

La dissolution dans l'eau d'une quantité notable de chlorure de potassium produit un refroidissement que l'on perçoit facilement à la main. Il n'en est pas de même dans le cas du chlorure de sodium.

Pour préciser nous avons placé dans un vase Dewar de l'eau à 20° et nous y avons ajouté du chlorure de potassium jusqu'à saturation ; l'abaissement de température a été de 13°,6. Une autre expérience faite dans le *même appareil* et de la même manière avec du chlorure de sodium a donné un abaissement de 2°,2 seulement.

La différence des propriétés des deux chlorures se manifeste encore si on les compare à poids égaux. Pour 100 gr. d'eau à 20° on doit prendre moins de 34gr,3 de sel, 34gr,3 représentant la solubilité du chlorure de potassium, le moins soluble des deux sels à 20°.

Pour obtenir une dissolution rapide il est avantageux d'employer beaucoup moins de sel. Nous avons trouvé commode de n'en prendre que 12 gr. En opérant dans le *même appareil* et dans des conditions analogues à celles indiquées plus loin nous avons obtenu un abaissement de température de 5°,94 pour le chlorure de potassium et de 1°,46 pour le chlorure de sodium.

(2) Spacu, *Chem. Centralblatt.*, 1927, t. II, p. 2170.

Une série d'expériences faites avec des mélanges en proportions variables des deux chlorures purs nous a montré que l'abaissement variait d'une manière sensiblement linéaire en fonction du pourcentage en ClK.

Pour analyser un mélange qui ne renferme que les deux chlorures il suffit donc de mesurer l'abaissement de température Δ qu'il produit dans les conditions adoptées pour les chlorures purs. Dans nos expériences le pourcentage D_1 en K^2O étant donné par $D_1 = 63.18 \frac{\Delta - 1.46}{5.94 - 1.46}$. L'erreur était au plus de 0,3 0/0.

Nous avons appliqué la méthode à des sylvinites et à des produits fabriqués provenant des Mines Domaniales de Potasse d'Alsace. — Les résultats sont indiqués ci-dessous :

Méthode à l'acide perchlorique....	62.54	61.70	52.77	47.68	35.10	20.25	13.41
D^1	62.50	60.92	51.64	46.37	34.02	18.44	9.20
Différences	−0.04	−0.78	−1.13	−1.31	−1.08	−1.81	−4.21

On voit que les valeurs trouvées sont toujours plus faibles que celles fournies par la méthode usuelle à l'acide perchlorique, ce qui n'est pas surprenant puisque les sylvinites renferment des substances insolubles qui ne produisent évidemment pas d'abaissement. La grandeur des différences surtout pour les produit pauvres est telle que la méthode applicable aux mélanges des sels purs est inapplicable dans le cas des sylvinites.

On pourrait penser à effectuer un grand nombre de dosages par dissolution et par la méthode à l'acide perchlorique dans le but de tracer une courbe de correction. Nous ne pensons pas que cette voie puisse conduire à quelque chose de satisfaisant car le rapport du potassinm à l'insoluble, dans les sylvinites et les produits fabriqués, varie beaucoup. Nous pensons que l'on arriverait à des résultats satisfaisants soit en faisant un dosage d'insoluble, soit en mesurant outre l'abaissement de température, une propriété physique (par exemple la densité ou l'indice de réfraction) ou chimique de la solution finale; mais nous avons préféré tourner la difficulté et modifier complètement la méthode.

Ce n'est que longtemps après avoir terminé notre travail que nous nous sommes aperçus que le principe de la méthode que nous venons de décrire avait été indiqué dès 1819 par le Comité consultatif des Poudres et Salpêtres (1). D'après une phrase de Golfier-Besseyre (2) qui a employé en 1851 ce procédé pour analyser des sels de varechs la méthode serait de Gay-Lussac. Sous le nom de « Méthode de Gay-Lussac » Bovis (3) l'a également utilisée pour doser le potassium dans les sels obtenus à l'usine d'El Hanèche (Sud Tunisien).

Nous avons fait des mesures dans les conditions indiquées dans le mémoire de 1819 : 200 cm³ d'eau, 50 gr. de mélange solide, vase de verre agité d'une main et thermomètre au 1/10° tenu de l'autre. Malgré la simplicité des moyens employés la précision était d'en-

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 1819, t. **12**, p. 41.
(2) *Ann. Chim. Phys.*, 1851 (3), t. **33**, p. 17.
(3) Bovis, *Chimie Industrie*. 1928, t. **19**, p. 944.

viron 0,6 0/0 de K^2O dans le cas des sels purs. Avec les sylvinites les résultats ont été très mauvais (1), ce qui tient à ce que la dissolution, rapide dans le cas des sels purs, l'est beaucoup moins dans le cas des sylvinites. Cette cause d'erreur n'intervient sensiblement pas pour les essais dont les résultats ont été indiqués plus haut car une agitation mécanique rendait la dissolution très rapide dans tous les cas (maximum 1 minute).

Les sylvinites étant des mélanges de chlorure de potassium, de chlorure de sodium et de substances insolubles dans l'eau nous nous placerons, pour doser le chlorure de potassium, dans des conditions telles que le chlorure de sodium se comporte comme les insolubles. Ces conditions sont faciles à réaliser, il suffit de remplacer l'eau pure de la méthode précédente par une solution saturée de chlorure de sodium.

Seul le chlorure de potassium se dissout et, comme le montre le diagramme de solubilité, sa dissolution entraîne une précipitation de chlorure de sodium. La dissolution du ClK se fait avec absorption de chaleur et la cristallisation du ClNa avec dégagement de chaleur; le premier effet l'emporte sur le second et on observe un abaissement de température

Nous avons travaillé avec un volume fixe, 100 cm^3, de solution saturée de chlorure de sodium à 20° et ajouté toujours le même poids, 10 gr. du mélange solide à analyser. Avec ces proportions on peut analyser un mélange de composition quelconque ; on ne peut guère prendre un poids supérieur de mélange solide ; avec environ 12 gr. au lieu de 10 gr. on atteindrait la saturation en ClK dans le cas où le mélange à analyser serait du chlorure de potassium pur.

En opérant sur des mélanges des deux chlorures purs nous avons reconnu que l'abaissement variait d'une manière à peu près linéaire en fonction de la composition depuis le chlorure de sodium (abaissement nul) jusqu'au chlorure de potassium (abaissement 3°,83).

Le pourcentage D_2 en K^2O d'un mélange donnant un abaissement Δ était, en supposant une variation rigoureusement linéaire :

$$D_2 = 63.18 \frac{\Delta}{3.83}$$

La précision ainsi obtenue était de 0,3 0/0 K^2O.

La substitution d'insoluble au chlorure de sodium entraîne, en raison de l'inégalité des chaleurs spécifiques, une modification de l'abaissement, mais le calcul montre que cette modification est négligeable.

Nous avons appliqué la méthode à une série de produits s'échelonnant depuis les produits les plus riches fabriqués par les usines jusqu'aux sylvinites pauvres.

La seconde ligne (D_2) du tableau suivant donne les résultats obte-

(1) Pour 13 sylvinites et produits fabriqués l'erreur maximum était 11 0/0 K^2O et l'erreur moyenne 4 0/0.

nus et la première ligne (P) donne les teneurs en K^2O d'après la méthode à l'acide perchlorique :

P	62.54	61.70	60.50	52.77	50.32	47.68	44.69	41.55
D_2	62.35	61.33	60.42	52.32	49.90	47.01	44.17	41.04
Différences	— 0.19	— 0.37	— 0.08	— 0.45	— 0.42	— 0.67	— 0.52	— 0.51
P	35.10	29.59	20.25	14.89	14.46	13.41		
D_2	34.69	28.75	19.46	13.89	13.69	12.45		
Différences	— 0.41	— 0.84	— 0.79	— 1.00	— 0.77	— 0.96		

Dans un seul cas la différence atteint 1 0/0. Nous pensons donc que notre méthode peut rendre des services. — L'abaissement 3°,83 correspondant au chlorure de potassium n'a été donné que pour fixer les idées car il dépend de la capacité calorifique de l'appareil employé. Pour étalonner un appareil, il suffit de faire une seule mesure avec du chlorure de potassium pur.

Si l'on examine attentivement les écarts entre les deux méthodes, inscrits dans le tableau précédent, on remarque qu'ils sont tous de même signe et qu'ils sont plus grands du côté des produits pauvres qui sont en même temps ceux qui renferment outre l'insoluble le plus d'impuretés (Ca, Mg, SO^4).

Dans le but d'améliorer les résultats, on est conduit à admettre une variation linéaire de l'abaissement entre le chlorure de potassium pur et une sylvinite pauvre. Dans ce cas l'étalonnage devra se faire non pas uniquement avec du chlorure de potassium pur mais aussi avec une sylvinile pauvre.

Dans le cas de notre appareil, les abaissements correspondant au ClK pur (63,18 0/0 de K^2O) et à une sylvinite pauvre titrant 13,41 0/0 de K^2O étaient respectivement 3°,83 et 0°,755. Le pourcentage en K^2O d'un produit donnant un abaissement Δ était alors :

$$D_3 = 13.41 + \frac{(\Delta - 0.755)(63.18 - 13.41)}{(3.83 - 0.755)}$$

Le tableau suivant montre que les valeurs ainsi obtenues et celles données par la méthode à l'acide perchlorique sont voisines (écart maximum 0,36 0/0) (5).

Pourcentages en K^2O.

P	62.54	61.70	60.50	52.77	50.32	47.68	44.69	41.55
D_3	62.36	61.36	60.47	52.53	50.15	47.32	44.53	41 46
Différences	— 0.18	— 0.34	— 0.03	— 0.24	— 0.17	— 0.36	— 0.16	— 0.09
P	35.10	29.59	20.25	14.89	14.46	13.41		
D_3	35.23	29.40	20.29	14.82	14.63	13.41		
Différences	+ 0.13	— 0.19	+ 0.04	— 0.07	+ 0.17	0		

En prenant comme base non pas la sylvinite la plus pauvre de la série mais une autre sylvinite pauvre, on obtient des valeurs très voisines. La méthode, par dissolution dans une solution saturée de chlorure de sodium, convenablement modifiée se rapproche donc comme précision de la méthode à l'acide perchlorique ; une analyse durant une demi-heure, on peut donc la qualifier de méthode rapide.

(5) Ces valeurs ont été obtenues en opérant sur les produits tels qu'ils provenaient des usines. En les séchant à l'étuve on a retrouvé sensiblement les mêmes valeurs. Ce n'est que dans le cas de substances très humides qu'il y aurait lieu de les sécher.

Appareil. — Un vase Dewar argenté (capacité 300 cm^3, diamètre intérieur 5 cm.) porte un bouchon de liège pourvu de deux trous et d'une large échancrure. Le trou central laisse passer nn agitateur, (baguette de verre terminée par une palette) auquel on peut donner un mouvement rapide de rotation (400 tours à la minute) par l'intermédiaire d'une poulie. Un trou latéral laisse passer librement un thermomètre Beckmann divisé en centièmes de degré et maintenu par une bague de caoutchouc.

Tout l'appareil, sauf le vase Dewar, est fixé une fois pour toutes ; le bouchon est maintenu par une pince, le palier de la poulie et l'extrémité du thermomètre sont liés à une seconde pince.

Le vase Dewar peut être enlevé après l'expérience et remis en place après lavage. De cette manière, l'appareil présente le minimum de fragilité.

Mode opératoire. — Un volume assez grand de solution saturée de chlorure de sodium à 20° est conservé dans un thermostat réglé à cette température. En raison de la faible variation de solubilité avec la température, le maniement de cette solution ne présente aucune difficulté.

Avant de commencer les dosages, on remplit, avec cette solution, des ballons jaugés de 100 cm^3 et on les laisse dans le thermostat.

Pour une expérience, on verse 100 cm^3 de solution dans le vase Dewar, on met en marche l'agitateur et on note la température toutes les 30 secondes pendant 3 minutes ; la température voisine de 20° est pratiquement constante. (La température de la salle était également voisine de 20°. Pour chaque installation, on choisira comme température de départ une température peu supérieure à la température de la salle, éventuellement on la fera varier suivant la saison.)

Par l'échancrure du bouchon on ajoute 10 gr. du mélange à analyser, préalablement maintenu dans le thermostat pendant 10 min. environ.

Grâce à l'agitation rapide, la dissolution (ClK) et la précipitation (ClNa) se produisent très rapidement. Même dans le cas du chlorure de potassium pur, le phénomène dure au maximum 5 minutes, ce qui est d'autant plus remarquable que l'on n'est pas loin de la saturation en chlorure de potassium. — Dans tous les cas la température baisse d'abord très rapidement, puis plus lentement, atteint un minimum, puis remonte lentement et régulièrement. On fait des lectures toutes les 30 secondes pendant l'expérience qui au total dure un quart d'heure ; on trace en même temps une courbe température-temps et on la rectifie comme pour une mesure calorimétrique ordinaire de manière à avoir l'abaissement correct.

Lorsque nous avons fait les premières mesures sur les sylvinites nous avons obtenu, dans certains cas, des courbes très irrégulières ; l'abaissement de température se produisait par sauts et il fallait souvent au moins 20 minutes pour atteindre la température minima ; la détermination graphique de l'abaissement devenait alors incertaine.

L'explication est la suivante : lorsque l'on jette dans la solution de la sylvinite en poudre fine, une partie notable flotte à la surface,

elle s'imbibe peu à peu et tombe par paquets dans la solution.

Nous avons remédié à cette grave cause d'erreur en enfermant les 10 grammes de sylvinite dans une sorte de petit sac cylindrique fait avec du papier Joseph et collé au collodion. On laisse tomber le sac dans la solution à l'instant choisi, il est immédiatement déchiré par l'agitateur, la sylvinite se mouille bien et ne remonte jamais à la surface.

Les débris du papier s'enroulent autour de l'agitateur et retiennent des substances insolubles. On peut craindre qu'ils ne retiennent aussi des sels solubles. Pour l'éviter, nous avons toujours pris la précaution, peut-être superflue, de changer le sens de rotation de l'agitateur pendant la période de dissolution.

N° 56. — Sur les variations thermiques de la densité et du poids moléculaire du bismuth fondu; par A. JOUNIAUX.

(1.3.1932.)

Je me propose en ce Mémoire d'indiquer les résultats d'une étude comparative des variations avec la température et de la densité du bismuth liquide et du poids moléculaire de cet élément.

I. Densité du bismuth liquide.

Les déterminations ont été faites avec un dispositif dérivé de la balance hydrostatique que M. P. Pascal et moi avions utilisé autrefois, dispositif que j'ai décrit récemment avec les quelques modifications imposées par la nécessité où je me trouvais de faire seul et au même moment des lectures de poids et de température.

Voici, aux températures centigrades t, les résultats de plusieurs séries de mesures de densités d_t que je fais suivre des volumes spécifiques v_s correspondants :

t	d_t	v_s	t	d_t	v_s
1077°	9,13	0,1095	570	9,71	0,1030
1038	9,17	0,1090	530	9,76	0,1025
1000	9,21	0,1085	500	9,79	0,1021
960	9,26	0,1080	478	9,82	0,1018
905	9,32	0,1073	430	9,88	0,1012
880	9.34	0,1070	390	9,92	0,1008
850	9.38	0,1066	357	9,96	0,1004
788	9,45	0,1058	828	9.99	0,1001
727	9,52	0,1050	305	10,01	0,0999
678	9,58	0,1044	285	10,03	0,0997
642	9.62	0,1039	271	10,04	0,0996
608	9.66	0,1035			

Ces résultats numériques montrent nettement qu'entre 420 et 1100° environ, le volume spécifique varie linéairement avec la température, cette variation s'exprimant par la formule :

$$v_t = 0,1011 + 128 \times 10^{-7} (t - 420).$$

Aux températures comprises entre 271 et 420°, le lieu des volumes spécifiques est curviligne : la courbe représentative, à grands rayons de courbure, tourne sa convexité vers l'axe des x.

Les nombres trouvés entre 320 et 425° concordent parfaitement

avec ceux de Hogness (1) et au point de fusion, il y a identité avec la mesure de W. Chandler Roberts et T. Wrightson (2).

Les recherches de Lüdeking (3) semblent montrer que le volume spécifique du bismuth — qui reste facilement surfondu jusqu'à 260° — passe par un minimum au voisinage de son point de fusion : je n'ai pu ni confirmer ni infirmer ce fait.

II. Variation avec la température du poids moléculaire M.

En vue de synthétiser rapidement l'ensemble des résultats obtenus, je crois utile de rappeler les valeurs numériques de M fixées précédemment (4) aux températures centigrades *t* :

t	M	
2070°	224	(densité de vapeurs).
1600-1700	320,2	(d°).
1420	244,5	(règle de Trouton-de Forcrand).
357	243	(ébullioscopie dans le mercure).
321	252,2	(tonométrie dans le mercure).
232	361	(cryoscopie dans l'étain).
184	362,4	(ébullioscopie dans l'iode).

Le but essentiel du travail que je viens de résumer était de fixer la condensation moléculaire du bismuth à son point de fusion. Il est possible de combler les lacunes qu'il présente et par des cryoscopies dans certains métaux et par des mesures de tensions superficielles à des températures connues.

1° *Cryoscopie du bismuth dans les métaux.* — Les déterminations des températures de solidification commençante des alliages de bismuth, pauvres en métal dissous, permettent de tracer la courbe des $\frac{C}{P}$ en fonction de la concentration P ; ce graphique donne facilement la valeur $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ du coefficient d'abaissement à l'origine. L'équation de Raoult-Van't Hoff : $M = \frac{0{,}02\,T^2}{L\left(\frac{C}{P}\right)_0}$ permet alors de calculer le poids moléculaire M à la température absolue T de fusion du solvant, si on connaît sa chaleur latente de fusion L. Voici les résultats de ce travail :

Solvant	T	L	$\left(\frac{C}{P}\right)_0$	M
Cobalt	1751°	68°	2,7 (5)	333,9
Nickel	1724	58.1	4.14 (6)	247,1
Cuivre	1356	43.3	4.3 (7)	197,5
Argent	1233,5	21,1	6,7 (8)	215,2
Magnésium	924	72	1,1 (9)	215,5
Tellure	724	19	2.72 (10)	202,8
Zinc	692,4	28.13	1,66 (11)	205,3
Plomb	600.4	5.37	8,64 (12)(13)	239.3

(1) Hogness, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 1624.

(2) W. Chandler Roberts et T. Wrightson, *Ann. Ch. et Ph.*, 1883 (5), t. 30, p. 274.

(3) Lüdeking, *Lieb. Ann.*, 1888, t. **34**, p. 21.

(4) Jouniaux, *Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. **35**, p. 695 et 1926, t. **39**, p. 150 et 1927, t. **41**, p. 308.

Le calcul de M appelle quelques remarques :

a) Les solidifications des solutions étendues de bismuth dans l'argent et le plomb, montrent que les composants ne sont miscibles à l'état solide qu'entre des limites déterminées : j'ai utilisé pour le calcul du coefficient d'abaissement à l'origine, la remarque de Rothmund qui se traduit par la formule :

$$\left(\frac{C}{P}\right)_0 = \left(\frac{C}{p_l - p_s}\right)_0$$

p_l et p_s étant les concentrations du liquidus et du solidus à la température de solidification commençante.

b) En la cryoscopie du bismuth dans le plomb, j'ai tenu compte et de la condensation moléculaire du dissolvant (280) à son point de fusion et du coefficient d'équivalence du bismuth par rapport au plomb (1, 14).

c) L'étude de la fusibilité des binaires du sodium (14), thallium (15), mercure (16) et sélénium (17), pauvres en bismuth, montre que l'eutectique est du dissolvant pur : la température de solidification s'élève constamment sans passer par un minimum : la solidification des mixtes avec l'antimoine (18) laisse déposer une seule série de cristaux mixtes. Dans tous ces cas, les lois cryoscopiques ne sont pas applicables.

d) A l'état liquide, le bismuth n'est pas ou très peu miscible dans l'aluminium (19), le chrome (20), le fer (21) et le manganèse (22) fondus.

2° *Tensions superficielles du bismuth.* — Ce sont Sauerwald et Drath (23) qui ont fait des mesures à la température la plus élevée, soit 770° centigrades, là où la molécule de bismuth est certainement mono-atomique. La formule d'Eötvös-Ramsay et Shields permet de calculer la température critique, trouvée égale à 2050° centigrades.

Eu possession de cette donnée, il est facile de fixer le poids moléculaire M à toutes les températures *t* où la tension superficielle γ a fait l'objet d'une mesure directe, le volume spécifique v,

(5) Lewkonja, *Z. anorg. Chem.*, 1908, t. **50**, p. 315.
(6) Voss, *Z. anorg. Chem.*, 1908, t. **57**, p. 52.
(7) Jériomin, *Z. anorg. Chem.*, 1907, t. **55**, p. 412.
(8) Pétrenko, *Z. anorg. Chem.*, 1906, t. **50**, p. 136.
(9) Grube, *Z. anorg. Chem.*, 1906, t. **49**, p. 83.
(10) Monkemeyer, *Z. anorg. Chem.*, 1905, t. **46**, p. 415.
(11) Heycock et Neville, *J. Chem. Soc.*, 1897, t. **71**, p. 390.
(12) Barlow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, t. **32**, p. 1395.
(13) Heycock et Neville, *J. Chem. Soc.*, 1892, t. **61**, p. 910.
(14) Mathewson, *Z. anorg. Chem.*, 1906, t. **50**, p. 187.
(15) Masumi-Chikashigé, *Z. anorg. Chem.*, 1906, t. **51**, p. 328.
(16) Puschin, *Z. anorg. Chem.*, 1903, t. **36**, p. 214.
(17) Parravano, *Gazz. chim. ital.*, 1913, t. **43**, p. 203.
(18) Hüttner et Tammann, *Z. anorg. Chem.*, 1905, t. **44**, p. 131.
(19) Gwyer, *Z. anorg. Chem.*, 1906, t. **49**, p. 316.
(20) Williams, *Z. anorg. Chem.*, 1907, t. **55**, p. 24.
(21) Isaac et Tammann, *Z. anorg. Chem.*, 1907, t. **55**, p. 60.
(22) Sibbe, *Z. anorg. Chem*, 1919, t. **108**, p. 161.
(23) Sauerwald et Drath, *Z. anorg. Chem.*, 1926, t. **154**, p. 79.

étant connu par les déterminations exposées dans la 1re partie de ce Mémoire. Voici les résultats du calcul avec les mesures de Siedentopf (24) :

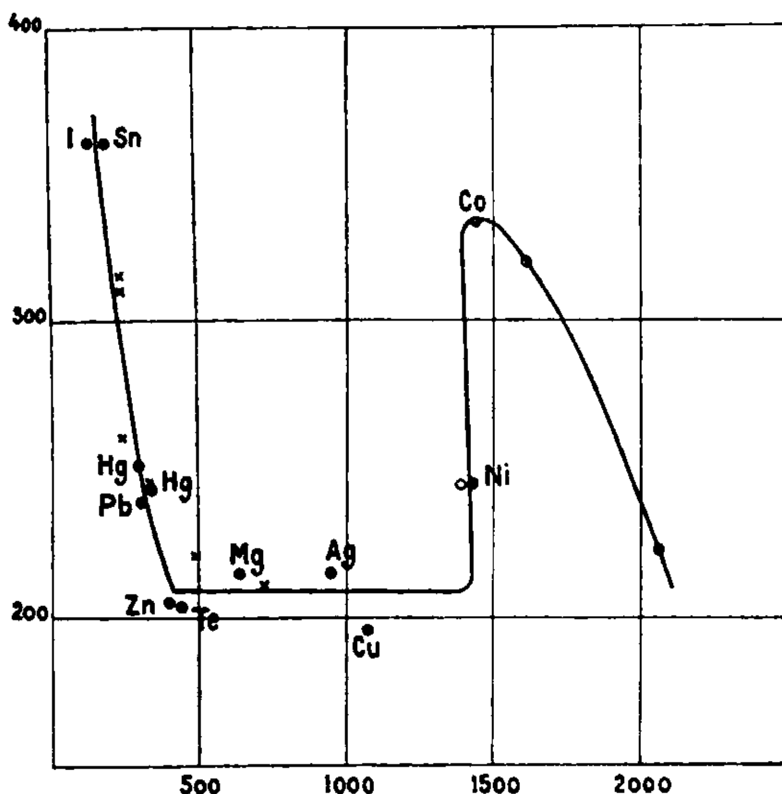
t	γ	v_s	M
511°	405,5	0,1023	221,7
346	422	0,1003	244,4
271	429,5	0,0996	260,3

J'ajouterai que suivant Smith (25), on a vers 730° : $\gamma = 351,4$, d'où on déduit : $M = 212,3$ et qu'au point de fusion du bismuth, là où : $v_s = 0,0996$, on a :

d'après Quinche (26) : $\gamma = 381,9$, d'où : $M = 310,5$

et d'après Hogness (27) : $\gamma = 378$, d'où : $M = 315,3$

Les nombreuses déterminations que je viens d'indiquer permettent de suivre de très près les variations avec la température du poids moléculaire du bismuth. En dessous de 420° centigrades environ, ce poids moléculaire décroît lorsque la température s'élève : entre 420 et 1400°, la molécule est constamment monoatomique ; au delà de 1400°, le poids moléculaire croît jusque vers 1500°, là où il passe par un maximum pour décroître ensuite et redevenir égal au poids atomique vers 2100°. A ce point de vue, l'allure du bismuth est calquée sur celle des autres éléments que j'ai eu l'occasion d'examiner jusqu'ici.



(24) SIEDENTOPF, *Ann., Phys. Chem.*, 1897, t. **61**, p. 256.
(25) SMITH, *Metting, Inst. Metal.*. 1914, t. **12**, p. 168.
(26) QUINCHE, *Ann. Phys. Chem.*, 1868, t. **135**, p. 642.
(27) HOGNESS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 1624.

Cette conclusion est illustrée par le graphique ci-dessus, obtenu en portant en abscisses les températures centigrades et en ordonnées les poids moléculaires. Les nombres donnés par la loi des tensions superficielles sont indiqués par des croix de Saint-André; ceux fournis par les densités ou les tensions de vapeur sont figurés par un point entouré d'une circonférence; enfin, les résultats cryoscopiques ont été représentés par un cercle hachuré accompagné de l'indication du dissolvant.

J'ai observé (28) la relation quantitative suivante entre la condensation moléculaire des métaux et leur densité à l'état liquide : si la courbe thermique des volumes spécifiques tourne sa convexité vers l'axe des *t*, la molécule est formée d'un seul atome; si, au contraire, la courbe des volumes spécifiques tourne sa concavité vers l'axe des abscisses, la molécule est polyatomique. Cette règle que j'ai trouvée si fidèle jusqu'ici, est en défaut dans le cas du bismuth : elle demande une allure thermique des volumes spécifiques inverse de celle que donne l'expérience; seule est conservée la coïncidence du point d'inflexion de la courbe de dilatation avec la température du commencement de la polymérisation. Il me sera sans doute permis de rapprocher cette allure exceptionnelle de l'anomalie présentée par la dilatation du bismuth lors de son passage de l'état liquide à l'état solide.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 57. — Recherche des traces de métaux alcalins; par M. Robert BOSSUET.

(10.3.1932.)

Cette note traite d'une méthode de recherches de traces d'alcalins. Elle est fondée sur un perfectionnement apporté à la méthode de A. de Gramont. En faisant absorber une solution de sels alcalins par un bâtonnet de pyrophosphate de magnésium et en introduisant ce mélange dans la flamme du chalumeau oxyacétylénique on peut, par spectrographie de cette dernière, déceler des traces de métaux alcalins. La sensibilité de la méthode varie de 1/2 millig. pour le lithium à 1/60 de millig. pour le cœsium. Pour les minéraux, il est avantageux de séparer les alcalins au moyen de la méthode de Lawrence Smith.

Dans son Mémoire sur l'emploi de chalumeau oxyacétylénique en analyse spectrale A. de Gramont (1) a indiqué un perfectionnement de la méthode employée par Hartley et ses élèves pour obtenir les spectres de flamme de certains éléments au moyen du chalumeau oxhydrique. Il a montré qu'en introduisant dans la flamme du chalumeau oxyacétylénique des poudres enveloppées dans un papier-filtre on pouvait obtenir des spectres de certains éléments particulièrement sensibles à ce mode d'excitation.

(28) Jouniaux, *Bull. Soc. Chim.*, 1925 (4), t. **37**, p. 1525.
(1) A. de Gramont, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 1104.

L'analyse qualitative des métaux alcalins, surtout des éléments rares comme le rubidium et le cœsium, étant particulièrement délicate, il nous a semblé utile d'établir une méthode systématique fondée sur les remarques précédentes pour rechercher les traces de métaux alcalins en présence des autres éléments, en particulier dans les minéraux.

D'autre part, la méthode très générale de spectrographie employée depuis longtemps dans le laboratoire de M. Urbain, méthode fondée sur l'émission des raies d'arc au moyen d'électrodes en graphite, se trouve en défaut dans le cas des métaux alcalins. M. Bardet (2) dans son atlas des spectres d'arc s'exprime ainsi :

Cœsium. — Ne donne aucune raie dans l'ultra-violet; on devra le rechercher dans la région visible au moyen du spectroscope.

Potassium. — Ce métal ne donne que trois raies dans la région examinée. 3446,5 et 3447,5 forment un doublet caractéristique mais peu sensible.

Lithium. — Ce corps ne donne pas dans l'ultra-violet de raie aussi sensible que la raie rouge bien connue. On aura donc avantage à le rechercher au spectroscope. Néanmoins la raie 3232,8 très caractéristique et assez sensible doit être signalée.

Sodium. — Tout le monde sait l'extraordinaire sensibilité de la flamme à cet alcalin. Le spectrographe enregistrera les raies 3202,5 et 3303,1 qui, tout en apparaissant pour de très faibles teneurs, sont loin d'avoir l'hypersensibilité du doublet du spectre visible.

Rubidium. — Ne donne aucune raie dans la région examinée. On devra donc avoir recours au spectroscope.

Sauf en ce qui concerne le sodium, ces observations plutôt décevantes, tiennent surtout à ce que l'excellente méthode préconisée par M. Bardet n'est utilisable que dans la région des spectres où les bandes de Swann ne prennent pas une importance assez grande pour aveugler toutes les raies comprises dans ce large domaine. Or il arrive que les raies de grande sensibilité des métaux alcalins sont précisément dans la région des bandes de Swann.

Voici quel est le tableau qui en a été dressé par A. de Gramont (3) sous le nom de raies ultimes :

Cœsium...........	4593.2	4555.3		
Potassium........	4047.2	4044.2	3447.4	3446.4
Lithium..........	4602.2			
Sodium...........	3303.0	3302.4	2852.8	
Rubidium.........	4215.6	4201.8		

en limitant cette nomenclature à celles des raies dont la longueur d'onde correspond à l'impression des plaques photographiques ordinaires sans apprêt spécial dans le domaine des longueurs d'onde obtenu avec les appareils courants à optique de quartz.

Il était donc absolument nécessaire pour obtenir un résultat de faire appel à une méthode autre que la méthode à l'arc.

Le but que nous nous sommes proposés a été d'établir une

(2) Bardet, Atlas des spectres d'arc, G. Doin, à Paris.
(3) A. de Gramont, *C. R.*, t. 171, p. 1106.

technique simple pour appliquer couramment à la spectrographie la méthode de chalumeau oxyacétylénique, en indiquant l'ordre de grandeur de la précision qu'elle comporte.

On pourra peut-être s'étonner que nous ayons préféré la méthode de chalumeau oxyacétylénique à la méthode classique de Lecoq de Boisbaudran (4) pour obtenir les spectres d'étincelle des solutions. Cette méthode modifiée par A. de Gramont permet de faire éclater une étincelle de self induction entre deux baguettes de quartz mouillées par la solution à étudier.

Si on emploie la technique sous la forme que lui a donné A. de Gramont elle manque de sensibilité à cause de la faible conductibilité de la solution même quand elle est assez concentrée. Cette faible conductibilité ne permet pas de donner à l'étincelle une énergie suffisante.

Si l'on revient au dispositif de Lecoq de Boisbaudran qui comporte des fils de platine pour l'arrivée du courant d'alimentation de l'étincelle et un condensateur, le spectre est sillonné de raies parasites qui proviennent surtout du platine et qui peuvent donner lieu à des confusions.

Au contraire le spectre du chalumeau oxyacétylénique ne comporte ainsi que l'a constaté A. de Gramont (*loc. cit.*) que les bandes de la vapeur d'eau dont les têtes sont situées à 3063,8, 2810,8, 2607,6, 2448,6; ces bandes sont situées dans une zone différente des raies des métaux alcalins que nous avons choisies pour les caractériser.

Technique employée.

Nous avons utilisé pour la photographie des spectres un appareil Féry grand modèle. La luminosité de ce spectrographe est très inférieure à celle des appareils modernes d'ailleurs beaucoup moins dispersifs au moyen desquels on étudie aujourd'hui l'effet Raman. Les sensibilités que nous avons obtenues doivent donc être considérées comme très inférieures à celles que l'on pourrait obtenir avec des appareils à plus grande ouverture.

Nous avons remédié à ce défaut de notre appareil en donnant à la fente du spectrographe une ouverture allant jusqu'à 4/100 de millimètre, ce qui est un peu élevé pour obtenir des raies d'une grande netteté. Comme ces raies sont exemptes de raies parasites dans leur voisinage, ce procédé ne présente que des avantages au point de vue de la sensibilité, sans qu'il y ait à craindre des erreurs sur la provenance des raies à étudier.

Le chalumeau oxyacétylénique que nous avons employé est un appareil d'un modèle courant dans l'industrie; nous nous sommes arrêtés au choix du plus petit modèle employé dans la technique de la bijouterie; il est plus maniable, donne une flamme aussi sensible et correspond à un débit de gaz peu élevé. Au moyen d'une lentille en quartz nous projetons l'image de la flamme sur la fente du spectrographe. Nous avons vérifié que, dans ces conditions.

(4) G. Urbain, Introduction à l'étude de la spectrochimie, Hermann et fils, p. 139.

la flamme saus introduction d'aucune substance correspond, même avec un très long temps de pose, à un spectre qui, en dehors de bandes déjà signalées de la vapeur d'eau, ne comporte aucune raie parasite. Dans quelques cas seulement nous avons obtenu la raie 4226,9 du calcium provenant vraisemblablement des poussières de laboratoire.

La principale difficulté que nous ayons eue à résoudre a été de supporter la matière de façon à l'introduire dans la flamme. A. de Grammont et Hartley ont préconisé l'introduction de cette dernière sous forme de poudre enveloppée dans du papier-filtre. Ils ont ainsi obtenu d'excellents clichés. Mais ce procédé qui présente l'inconvénient de laisser échapper à l'action de la flamme une quantité très importante de matière, ne saurait être utilisé dans le cas d'une recherche de traces où l'on doit se mettre dans les conditions de sensibilité maxima avec le minimum de substance employée. Nous avons, en conséquence, utilisé une méthode dans laquelle les sels alcalins sont en solution et c'est avec cette solution que nous avons cherché à obtenir le spectre de flamme.

Pour introduire cette solution dans la flamme il convenait d'en humecter une substance pure poreuse et réfractaire Après de nombreux essais nous avons retenu une seule substance : le pyrophosphate de magnésium.

On sait que lorsqu'on calcine le phosphate ammoniaco-magnésien, qui peut être obtenu dans un grand état de pureté, on a comme résidu le pyrophosphate sous forme d'une matière agglomérée et assez résistante.

On peut ainsi obtenir des lamelles de quelques centigrammes auxquelles on fait absorber la solution à examiner dont le volume est au maximum de quelques gouttes.

On encastre une extrémité de cette lamelle allongée entre deux baguettes de graphite plates légèrement serrées l'une contre l'autre et on introduit progressivement le sel alcalin dans la flamme.

Le pyrophosphate fond lentement, se rassemble en une boule qui diminue et finit par disparaître presque complètement. Tout le sel alcalin, sauf un résidu infime, a été ainsi employé à colorer la flamme. L'opération exige environ 2 min. après lesquelles la plaque est impressionnée.

Sensibilité de la méthode.

Cette technique aboutit toujours à la concentration des métaux alcalins dans un liquide destiné à être absorbé par un support de pyrophosphate. Il est donc indiqué d'étudier la sensibilité de la méthode au moyen de solutions de dilutions progressivement croissantes. Au moyen de liqueurs titrées des différents chlorures alcalins nous avons obtenu des liquides que l'on concentrait dans un petit creuset de platine jusqu'à obtenir une goutte qui s'absorbait entièrement dans le petit support en pyrophosphate que nous utilisions.

Nous avons obtenu avec les différents métaux alcalins les sultats qui sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau de sensibilité.

Elément	Raie spectrale	Sensibilité limite
Li	4602,4	0,5 mg.
Na	3302,5	0,03
K	4044,3 4047,3	0,015
Rb	4202,0 4215,7	0,015
Cs	4555,4 4593,3	0,03

La conclusion qui se dégage de ces essais est donc favorable à l'emploi de la méthode.

Les spectres comportant peu de raies, sont faciles à lire, et la sensibilité correspondant aux raies considérées n'est ni exagérée ni trop faible.

Par exemple, pour rechercher le cœsium dans une substance où il se trouve à l'état de traces de l'ordre du dix-millième du poids total, on sera assuré de déceler sa présence en prélevant une prise d'essai de l'ordre du gramme.

Application de la méthode au cas général.

Lorsqu'on se trouve en présence d'une solution de sels alcalins la méthode est applicable immédiatement lorsque les quantités des différents métaux à rechercher sont sensiblement équivalentes.

Dans le cas où l'un des métaux est en proportion très inférieure aux autres, il est bon de faire cristalliser l'excès des autres sels et de faire absorber par le pyrophosphate les dernières gouttes de l'eau-mère de ce fractionnement.

On peut également traiter le liquide par du gaz chlorhydrique pur qui précipite presqu'intégralement le chlorure de sodium et qui laisse en solution de petites quantités des autres métaux alcalins.

Dans la pratique, sauf le cas des eaux minérales, les substances se présentent à l'état solide et, dans le cas particulier très important des roches, les alcalis sont le plus souvent engagés dans des combinaisons silicatées. L'attaque de telles combinaisons a été souvent étudiée par les analystes; après quelques essais nous avons adopté la méthode de Lawrence Smith (5) qui est simple et rapide. Le principe de cette technique bien connue est fondé sur la transformation des silicates en chlorures sous l'action simultanée du carbonate de calcium et du chlorure d'ammonium au rouge sombre.

Cette méthode présente en outre l'intérêt de s'appliquer à tous les minerais, même s'ils renferment des fluorures, des borates et des phosphates.

Nous avons appliqué ce nouveau procédé à quelques examens destinés à éprouver la méthode.

(5) Voir la description complète de la méthode de LAWRENCE SMITH dans le traité d'analyse de Carnot, t. II, p. 666.

Ainsi dans un échantillon d'alun de cœsium qui nous a été confié par M. Hackspill nous n'avons trouvé qu'une trace de potassium inférieure à un dix-millième; ce qui montre la pureté remarquable de cette substance.

D'autre part, nous avons, en combinant la méthode de Lawrence Smith à l'analyse spectrographique, procédé à l'étude de quelques minéraux provenant de la collection de l'Ecole des Mines. Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Dans les eaux-mères de la fabrication du chlorure de potassium provenant de la mine Amélie (Mulhouse) nous avons décelé le rubidium qui n'avait jamais été signalé dans le minerai alsacien. Bien que nous ayions concentré deux litres d'une eau-mère ayant circulé plusieurs années en fabrication il nous a été impossible de voir les raies du cœsium;

2° Nous avons d'autre part examiné quelques mineraux de la collection de l'Ecole des Mines et nous y avons décelé les éléments suivants :

Mica lepidolithe de Madagascar (prise de 1 g.).	Li, Na, K, Rb, Cs.
Même échantillon (prise de 10 mg)...........	Li, Na, K, Rb, Cs.
Gigantolite de Tammela, Finlande (prise de 1 g.).	Li, Na, K, Rb, Cs.
Muscovite de Tarascon (Ariège) (prise de 0,5 g.).	Na, K, Rb.
Biotite de Chanteloube (Haute Vienne) (prise de 0,5 g.)................................	Li, Na, K, Rb, Cs.
Muscovite de St Ferréol (Corrèze) (prise de 0,5 g.).	Li, Na, K, Rb.
Muscovite du Puy Mathieu (Haute Vienne) (prise de 0,5 g.)...........................	Li, Na, K, Rb.
Orthose, Ile d'Elbe (prise 1 g.)...............	K, Na
Orthose, Saint Gothard (prise 1 g.)...........	K, Na, Rb
Oligoclase d'Ytterby (Suède) (prise 1 g.).....	K, Na, Rb
Albite de Kiribinsky (Sibérie) (prise 1 g.).....	K, Na
Microcline de Pikespeak (Colorado) (prise 1 g.).	K, Na, Rb
Microcline de Mineral Hill (Pensylvanie) (prise 1 g.)................................	K, Na, Rb
Microcline de l'Oural (prise 1 g.)............	K, Na, Rb, Cs
Microcline de Madagascar (Mont Bity) (prise 1 g.)................................	K, Na, Rb, Cs
Microcline de Madagascar (Antaboaka) (prise 1 g.)................................	K, Na, Rb, Cs

(Travail exécuté au laboratoire de M. Jolibois à l'Ecole des Mines.)

N° 58. — Préparation des éthers oxydes mixtes (Note de Laboratoire) par MM. R. TRUCHET et M. GRAVES.

(15.3.1932.)

Dans la préparation du butylphénylacétylène, $C^6H^5.C{\equiv}C.C^4H^9$, par action du benzènesulfonate de butyle sur le phénylacétylène sodé, l'un de nous a observé la formation d'oxyde de butyle syné-

trique, $C^4H^9.O.C^4H^9$ (1). Une étude de la question nous a montré que cet oxyde ne se formait que lorsqu'on utilisait un éther sulfonique non purifié, c'est-à-dire contenant un peu d'alcool butylique libre.

Nous avons alors été amené à penser que la formation de cet éther oxyde était due aux réactions suivantes : l'alcool libre réagit sur le dérivé acétylénique sodé en donnant de l'alcoolate de sodium, qui décompose le benzènesulfonate de butyle avec formation de benzènesulfonate de sodium et d'éther oxyde :



$$C^4H^9.OH + C^6H^5.C{\equiv}C.Na \longrightarrow C^4H^9.ONa + C^6H^5.C{\equiv}C.H$$
$$C^4H^9.ONa + C^6H^5.SO^3.C^4H^9 \longrightarrow C^6H^5.SO^3.Na + C^4H^9.O.C^4H^9$$

Une telle hypothèse est en complet accord avec les propriétés bien connues des éthers sulfoniques. On sait déjà qu'ils réagissent sur les phénols sodés en donnant des éthers oxyde phénoliques (2), sur les dérivés métalliques des mercaptans en donnant des sulfures (3) et sur les acétyléniques sodés en donnant des carbures acétyléniques bisubstitués (4).

Il était donc probable qu'ils attaqueraient les alcoolates pour donner des éthers oxydes. L'expérience a confirmé cette hypothèse et a même montré que les rendements obtenus dans cette réaction étaient égaux ou supérieurs à ceux que l'on obtient en employant la méthode classique : action d'un iodure, R.I, sur un alcool sodé, R'.ONa. La méthode est donc une méthode de préparation qui est particulièrement intéressante pour les éthers oxydes non symétriques.

La technique est la suivante : L'alcoolate (1 mol.), en suspension dans un diluant convenable, ou en solution dans un excès d'alcool, est placé dans un ballon muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à robinet. On y verse en 3 ou 4 fois un léger défaut de sulfonate (0,95 mol.) en agitant énergiquement. La réaction commence dès la température ordinaire, et il se produit un précipité de sulfonate de sodium ; on termine en chauffant 3 heures au réfrigérant ascendant. On détruit par l'eau, lave à l'acide sulfurique à 50 0/0 pour retenir l'alcool en excès, sèche et distille. En général deux distillations suffisent pour obtenir un produit pur ; si toutefois il reste de l'alcool en excès, la séparation par fractionnement est longue. Il est alors préférable de laver une seconde fois à l'acide sulfurique à 50 0/0, qui dissout les alcools, sans dissoudre les éthers oxydes, puis de redistiller.

Quand on utilise un diluant, on peut le choisir ayant un point d'ébullition plus élevé que l'éther oxyde attendu. La distillation directe du mélange en réaction donne le produit cherché, mais toujours souillé d'alcool, que l'on doit enlever par l'acide sulfurique. On peut d'ailleurs, dans ce cas, ne pas préparer à l'avance l'alcoolate, mais verser le mélange, éther sulfonique-alcool, sur du

(1) TRUCHET, *Ann. de Chimie* (10), 1931, t. **26**, p. 400.
(2) SLOTTA et FRANCKE, *D. ch. G.*, 1930, t. **56**, p. 539.
(3) GILMANN et BEABER, *Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 1449.
(4) TRUCHET, *loc. cit.*

sodium pulvérisé. Les deux réactions : formation d'alcoolate et décomposition de l'éther sulfonique, se font simultanément et l'hydrogène qui se dégage brasse le mélange, rendant inutile l'agitation.

Quel que soit le procédé utilisé, le rendement en produit pur est de 55 0/0 du rendement théorique, calculé à partir du sulfonate employé.

Nous avons ainsi préparé : 1° L'oxyde de propyle et d'isopropyle, $C^3H^7.O.CH<^{CH^3}_{CH^3}$.

a) Au moyen du benzènesulfonate de propyle et de l'isopropylate de sodium. R^t : 55 0/0 ;

b) Au moyen du benzènesulfonate d'isopropyle et du propylate de sodium R^t : 27 0/0.

Eb. : 80-81°, $D_{21}=0,740$, $n^D_{21}=1,376$, R. M. Théorie 31,55. — Trouvé : 31,60. Wuyts (5) indique Eb. : 80°,15-80°,30, $D_{20}=0,7370$;

2° L'oxyde de butyle et d'isopropyle, $C^4H^9.O.CH<^{CH^3}_{CH^3}$, au moyen du benzènesulfonate de butyle et de l'isopropylate de sodium. R^t : 55 0/0.

Eb. : 107°, $D_{15}=0,755$, $n^D_{15}=1,387$, R. M. Théorie : 36,2. — Trouvé : 36,3. Tension superficielle à 15°-20°,5. Parachor : Théorie : 33°,8. — Trouvé : 32,9. Ce corps a été préparé récemment par Henstock (6), qui indique : Eb. : 107°, $D=0,759$, $n_D=1,389$.

La méthode présente un intérêt particulier pour préparer les éthers oxydes mixtes, les éthers symétriques pouvant être facilement obtenus par déshydratation des alcools.

Les sulfonates dont on a besoin se préparent par action d'un alcool sur un sulfonylchlorure, Ar.SO^2.Cl, en milieu anhydre et froid ($t<0°$) en présence de potasse pulvérisée, que l'on ajoute par petites portions. Le produit de la réaction, lavé à l'eau, séché sur carbonate de potassium et chauffé une 1/2 heure à 50-60° sous pression réduite, pour éliminer tout excès d'alcool, est pratiquement pur et peut être employé brut. Le rendement atteint 75 0/0 pour les alcools primaires et à peine 50 0/0 pour les alcools secondaires : il faut donc éviter d'utiliser des éthers d'alcools secondaires, ce qui est en général possible, par un choix convenable de l'alcoolate employé.

Enfin la réaction de synthèse provoque la formation de sulfonate de sodium, peu soluble dans l'eau, facile à récupérer, et qui sert de matière première pour préparer le sulfonylchlorure dont on a besoin. Donc, si l'on fait plusieurs opérations successives, le même corps peut servir à diverses reprises, d'après le cycle de réactions :

sulfonate de sodium $\xrightarrow{Cl^5P}$ sulfonylchlorure $\xrightarrow{\text{alcool}}$ éther sulfonique $\xrightarrow{\text{alcoolate}}$ sulfonate de sodium. D'où une importante économie.

En résumé, l'action des éthers sulfoniques sur les alcoolates de sodium permet la synthèse d'éther oxyde avec de bons rendements.

(5) Wuyts, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1930, t. 39, p. 165.
(6) Henstock, *Chem. Soc.*, 1931, p. 372.

La réaction commence à froid et complète en chauffant 3 heures au réfrigérant ascendant.

La méthode présente certains avantages sur les techniques classiques :

1° Les températures d'ébullition des éthers sulfoniques sont très différentes des températures d'ébullition des corps attendus; d'où simplification des distillations;

2° Les éthers sulfoniques ne réagissent pas sur le sodium dans les conditions où l'on opère : Il n'y a pas lieu de craindre une réaction avec synthèse de Wurtz, ainsi que cela se produit avec les iodures quand l'alcoolate contient un peu de métal alcalin.

(Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

N° 59. — Nouvelle réaction colorée des composés pyrroliques et indoliques; par E. MONTIGNIE.

(24.3.1932).

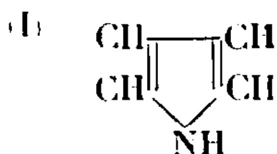
1. A une solution aqueuse de pyrrol (I), ajoutons 8 ou 10 gouttes d'acide sélénieux à 10 0/0 et 1 cm^3 d'acide azotique concentré ; on constate que le mélange prend à l'ébullition une belle coloration violet foncé.

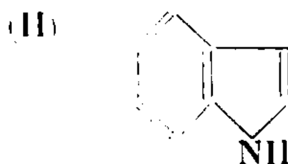
En répétant la réaction avec 10 cm^3 d'une solution contenant 1 goutte de pyrrol pur pour 2 litres d'eau, on obtient encore une belle teinte rouge violacée. La limite de sensibilité est 0^g,00004 en pyrrol

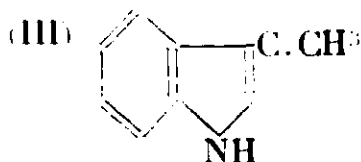
L'action oxydante de l'acide azotique sur l'acide sélénieux conduit à l'acide sélénique qui oxyde les composés pyrroliques. Dans le cas présent il se forme 2 colorants, l'un rouge insoluble dans le chloroforme, l'autre bleu bien soluble dans ce solvant.

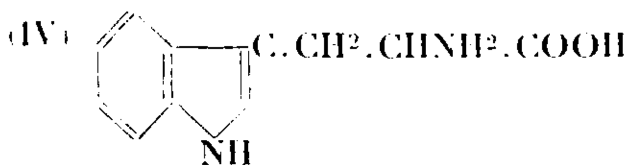
2. L'indol ou phénopyrrol (II) traité dans les mêmes conditions donne une magnifique coloration violette.

Cette réaction d'une très grande sensibilité permet de rechercher aisément la présence de ce composé dans les urines. Limite de sensibillté pour une solution d'indol pur : 0^g,00005.

(I) 

(II) 

(III) 

(IV) 

3. Le scatol ou méthylIndol (III) au lieu de donner une coloration violette donne une solution rouge. Si on opère sans addition

d'acide azotique, le scatol donne une teinte violette. En ajoutant ensuite NO^3Li on obtient un virage au rouge, ce qui constitue une distinction entre les 2 composés, indol et scatol.

4. Le tryptophane ou indol-alanine (IV) ne conduit pas au même résultat, probablement à cause de la présence des groupes $-NH^2$ et -COOH dans la molécule.

On obtient à chaud uue coloration jaune citron qui se produit aussi en ajoutant seulement NO^3H concentré à une solution aqueuse de tryptophane.

En résumé nous avons obtenu une réaction colorée très sensible des composés indol et scatol et en même temps un mode de différencier ces deux corps.

N° 60. — Nouvelle réaction de coloration des stérols ; par E. MONTIGNIE.

(24.3.1932.)

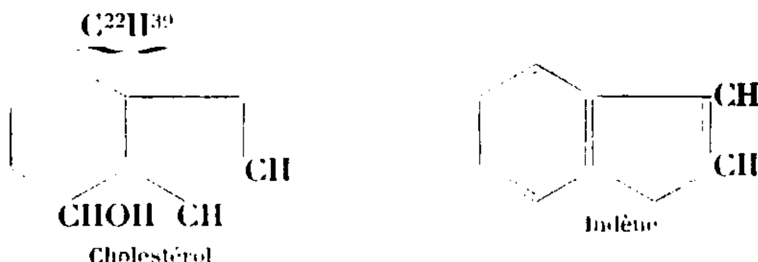
Quelques parcelles de cholestérol en solution dans l'alcool et évaporées à douce chaleur en présence de quelques gouttes d'une solution alcoolique d'acide silico-tungstique donnent une belle coloration rouge brun.

Dans les mêmes conditions les stérols courants, phytostérols, stigmastérol, ergostérol donnent la même réaction, tandis que les α et β-cholestérylènes, la cholesténone ne donnent que de faibles colorations jaune rougeâtre.

Les terpènes fournissent soit des teintes jaune orangé, soit une réaction négative.

Teinte orangée avec l'essence de térébenthine, l'eucalyptol, la terpine, le camphre, le bornéol. Réaction négative avec le menthol, l'essence de citron, l'acide abiétique et d'autres composés contenant plusieurs noyaux benzéniques, tels le chrysène, le phénanthrène, l'anthracène, le naphtalène.

Pour certains auteurs, le cholestérol et ses dérivés contiendraient un noyau indène et ils le représentent par le schéma suivant :



Cholestérol Indène

Nous avons appliqué notre réaction à l'indène pur et nous avons obtenu une superbe coloration rouge carmin avec de faibles traces de ce composé. Cette réaction est d'une extrême sensibilité et elle est bien spécifique.

N° 61. — Odeur et constitution de quelques alcoxy acides et leurs éthers sels (1er Mémoire); par B. ROTHSTEIN.

(21.3.1932.)

Le présent travail a pour objet d'apporter de nouveaux faits expérimentaux sur l'influence olfactive produite par l'introduction d'une fonction éther oxyde sur le radical acidyle de quelques éthers sels (1).

C'est dans ce but que nous avons préparé des alcoxyacides de la forme $R.OCH^2.CO^2H$, qui sont en réalité des éthers oxydes de l'acide glycolique où le radical R correspondrait à quelques alcools employés en parfumerie; il en est de même pour leurs éthers méthylique et éthylique.

Nous avons employé la méthode de Heintz (2), avec quelques modifications, pour préparer les acides *n*-heptyl, octyl-2, phéuyléthyl, phénylpropyl, géranyl et rhodinyl-oxyacétiques (3).

La réaction peut être representée de la manière suivante :



La solubilité des alcoolates dans les alcools correspondants diminuant quand leur poids moléculaire augmente, on est obligé d'employer de grandes quantités d'alcool comme solvant. D'autre part la sodation des alcools non saturés par action directe du sodium pourrait les hydrogéner partiellement. Pour obvier à cet inconvénient, nous avons préparé nos alcoolates par la méthode bien connue du déplacement (4).

Au point de vue odorant, les acides préparés ont une note grasse fondamentale légèrement poivrée.

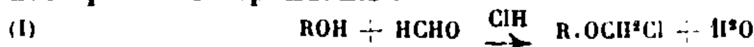
(1) Presque toutes les huiles essentielles contiennent des éthers-sels. Dans la Gaultheria procumbens, par exemple, le salicylate de méthyle (identifié dans un très grand nombre d'huiles essentielles) se trouve dans la proportion de 99 0/0.

(2) Heintz, *Ann. Phys.*, 1860, t. **109**, p. 305.

(3) Il existe d'autres méthodes pour préparer des acides de cette forme, notamment celle de Curtius et de Gauthier. Th. Curtius et Schwan (*J. prakt. Chem.* (2), t. **51**, p. 357) ont préparé l'acide benzyloxyacétique avec un rendement de 15 0/0 en chauffant un mélange d'alcool benzylique (1 mol.) et d'éther diazoacétique (1 mol. + 10 0/0 d'excès) en présence d'acide sulfurique comme catalyseur suivi d'une saponification par HOK.



Gauthier (*Ann. Ch.* (8), 1909, t. **16**, p. 307), prépare les acides méthyl-, éthyl- et isopropyl-oxyacétiques par saponification des nitriles alcoxyacétiques correspondants :





(4) Forcrand, *Ann. Chim. phys.*, 1890 (6), t. **22**, p. 433.

Dans les oxyacides obtenus à partir des alcools heptylique (oenanthylique) et octylique-2, l'odeur lourde des acides aliphatiques à 9 et 10 atomes de carbone est très atténuée. Dans le cas des acides dérivés des alcools benzylique, β-phényléthylique, phénylpropylique primaire, géranique et rhodinique, la note acétique est plus en relief que dans les acides dérivés des alcools heptylique et octylique.

Pour tous ces acides on retrouve la note propre à l'alcool de départ qui perd légèrement de son intensité.

Ceci est encore vrai pour les éthers méthylique et éthylique dérivés de ces oxyacides.

Partie expérimentale.

Acide n-heptyloxyacétique ($C^9H^{19}O^3$).

Dans un ballon d'un litre, on verse 124 g. d'alcool heptylique normal sur 24g,5 de sodium en poudre recouvert d'environ 500 cm³ de benzène. On porte à l'ébullition qu'on maintient jusqu'à disparition complète du sodium. A ce moment on introduit 50 g. d'acide monochloracétique en trois fois. L'échauffement produit à chaque addition porte le benzéne à l'ébullition. Le ballon agité de temps en temps est chauffé plusieurs heures. On laisse refroidir et on ajoute de l'eau. Les couches aqueuse et benzénique sont décantées. Le benzène est lavé plusieurs fois à l'eau. L'eau est épuisée à l'éther de façon à ce que la solution soit parfaitement limpide. On acidifie par environ 75 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Il se sépare une couche huileuse, jaunâtre qui surnage : on la décante. La solution chlorhydrique est épuisée à l'ether et l'huile, additionnée de l'éther d'épuisement, est lavée à l'eau de façon à lui enlever l'acide chlorhydrique. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre ; chasser l'éther, puis distiller.

L'acide cherché est obtenu avec un reudement d'environ 60 0/0. Il se présente sous forme d'un liquide huileux, incolore, d'odeur grasse, rappelant celle de l'alcool heptylique, mais plus fine.

Constantes. — Eb_{18} : 157°, $n_D^{20} = 1,4362$.

Analyse. — Subst., 0,1994 g.; HONa $n/10$. — Trouvé : 11,65 cm³. — Calculé : 11,45.

n-Heptyloxyacétate de méthyle ($C^{10}H^{21}O^3$).

Chauffer à l'ébullition pendant quelques heures un mélange de 15 g. d'acide *n*-heptyloxyacétique, 50 cm³ d'alcool méthylique à 98° et 5 cm³ d'acide sulfurique. Chasser finalement l'alcool sur le bain-marie. Ajouter de l'eau. Il se forme deux couches qu'on décante et qu'on épuise à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau au CO^3Na^2 au dixième, puis de nouveau à l'eau, et séchée ensuite sur du sulfate de sodium anhydre.

Constantes. — Eb_{14} : 115° ; $n_D^{20} = 1,4251$; $d_4^{20} = 0,9325$; R. M. — Trouvé 51,56. — Calculé : 51,68.

Liquide incolore, goût piquant, amer, odeur grasse, moins sucrée que celle de l'éther éthylique.

Analyse. — Subst., 0,2751 g.; HONa *n*/10. — Trouvé : 14,50. — Calculé : 14,63

n-Heptyloxyacétate d'éthyle ($C^{11}H^{23}O^3$).

15 g. d'acide + 50 cm³ d'alcool éthylique absolu + 25 cm³ de benzène + 1cm³,5 ClH conc. On distille avec un réfrigérant descendant le mélange azéotropique ternaire, alcool, + eau, + benzène, qu'on reçoit dans une fiole sur du CO^3K^2 et SO^4Na^2 sec. Le mélange d'alcool et benzène privé d'eau est filtré et distillé de façon à séparer le peu de sels minéraux qui auraient pu s'y dissoudre. Remis dans le ballon à éthérifier, on répète cette opération et au bout de la troisième fois après avoir chassé l'alcool, le produit restant dans le ballon est repris par de l'éther ; laver ensuite la solution éthérée de la manière habituelle. On obtient ainsi avec des rendements excellents, l'éther éthylique qui passe sous 16 mm. à 123°,5.

Constantes. — $n_D^{20} = 1,4246$; $d_4^{20} = 0,9209$; R. M. — Trouvé : 56,04. — Calculé : 56,29.

Analyse — Subst., 0,2150 g.; HONa *n*/10. — Trouvé : 10,60 cm³. — Calculé : 10,64 cm³.

Acide octyl-2-oxyacétique ($C^{10}H^{21}O^3$),

Dans un ballon de deux litres, contenant 1200 g. d'alcool octylique secondaire, on introduit par petits morceaux 43 g. de sodium. Dans le liquide encore chand on verse en plusieurs fois 95 g. d'acide chloracétique et on maintient l'ébullition pendant 5 h. environ. Ajouter de l'eau après refroidissement et décanter. L'alcool est lavé à l'eau. La solution aqueuse, grossièrement décantée, peut être, soit épuisée à l'éther, soit soumise à l'entraînement à la vapeur pour lui enlever complètement l'alcool octylique resté en émulsion. L'acide est extrait de son sel de sodium comme d'habitude. C'est un liquide huileux, incolore, à odeur grasse. Il distille sous 15 mm. à 162°.

Constantes. — $Eb_{15} = 162°$; $n_D^{20} = 1,4383$.

Analyse. — Subst., 0,2152 g.; HONa *n*/10. — Trouvé : 8,90 cm³. — Calculé : 8,73 cm³.

Octyl-2-oxyacétate de méthyle ($C^{11}H^{23}O^3$).

Liquide incolore, de goût amer.

Constantes. — $Eb_{15} = 119°$, $n_D^{20} = 1,4272$; $d_4^{20} = 8,9224$; R. M. — Trouvé : 56,25. — Calculé : 56,29.

Analyse. — Subst., 0,2241 g.; HONa *n*/10. — Trouvé : 10,95 cm³. — Calculé : 11,09.

Octyl-2-oxyacétate d'éthyle ($C^{12}H^{25}O^3$).

Liquide incolore dont l'odeur rappelle l'alcool octylique, moins gras, plus fruité que floral, plus sucré que l'éther méthylique.

Constantes. — Eb_{13} : 125° ; $n_D^{20} = 1{,}4267$; $d_4^{20} = 0{,}9114$; R. M. — Trouvé : 60,51. — Calculé : 60,91.
Analyse. — Subst., 0,2135 g., HONa $n/10$. — Trouvé : 9,60 cm³. — Calculé : 9.42 cm³.

Acide phénylméthyloxyacétique (acide benzyloxyacétique) ($C^9H^{10}O^3$).

Dans un ballon d'un litre contenant 500 cm³ d'alcool éthylique absolu, on introduit 23 g. de sodium. Quand l'alcoolate est fait on ajoute 120 g. d'alcool benzylique et on chasse l'alcool éthylique par distillation dans le vide, en chauffant d'abord sur un B.-M., puis sur un bain d'huile aux environs de 160-180°.

L'alcool benzylique remplace l'alcool éthylique de l'alcoolate et on obtient ainsi le benzylate de sodium qui se présente sous forme d'une masse poreuse, blanche légèrement jaunâtre.

Le benzylate sec est recouvert de toluène. On y introduit 47 g. de $ClCH^2.CO^2H$ dissous dans le toluène q. s. et on chauffe le tout sur un bain d'huile. Réaction assez vive. Suspendre le chauffage tant que l'ébullition se maintient d'elle-même, puis continuer à chauffer pendant plusieurs heures.

L'acide se présente sous forme d'huile incolore, assez visqueuse, presque inodore, de goût très faiblement piquant et amer. On obtient ainsi 39 g. d'acide qui passent à 180-182° sous 15 mm. $n_D^{19} = 1.5250$.

Analyse. — Subst., 0,2014 g. ; HONa $n/10$. — Trouvé : 12,05 cm³. — Calculé : 12,13.

Phénylméthyloxyacétate de méthyle ($C^{10}H^{12}O^3$).

Liquide incolore, assez mobile, goût brûlant, odeur faible. Eb_{15} : 136,5.

Constantes. — $n_D^{20} = 1{,}5025$; $d_4^{20} = 1.1029$; R. M. — Trouvé : 48,20. — Calculé : 48,08.
Analyse. — Subst., 0,2032 g. ; HONa $n/10$. — Trouvé : 11,40 cm³. — Calculé : 11,29.

Phénylméthyloxyacétate d'éthyle ($C^{11}H^{14}O^3$).

Liquide incolore, mobile, dont l'odeur et le goût se rapprochent beaucoup de ceux de l'éther méthylique.

Constantes. — $Eb_{13} = 143°$; $n_D^{20} = 1{,}4956$; $d_4^{20} = 1{,}0726$; R. M. — Trouvé : 52,80. — Calculé : 52,69.
Analyse. — Subst., 0,2112 g. — Trouvé : 10,75 cm³ HONa $n/10$. — Calculé, 10,88.

Acide phényléthyloxyacétique ($C^{10}H^{12}O^3$).

S. Sabetay (5) a préparé cet acide, ainsi que son éther méthylique, par la méthode de Gauthier ; le premier par saponification du nitrile phényléthyloxyacétique en milieu aqueux, le second en milieu alcool méthylique. D'après cet auteur le procédé ne serait

(5) S. Sabetay, *Bull. Soc. chim.*, 1929 (4), t. 45, p. 534.

pas pratique car le nitrile servant de point de départ, se fait dans ce cas comme dans celui du phénylméthyl et du phénylpropyl oxyacétiqne avec des rendements tout à fait médiocres.

Nous avons obtenu cet acide avec un rendement qui dépasse 50 0/0 en faisant réagir 71 g. d'acide chloracétique sur 216 g. de phényléthylate de sodium sec, recouvert de toluène.

Le phényléthylate a été obtenu comme le benzylate précédemment décrit.

L'acide formé est séparé, d'après la méthode indiquée déjà dans ce travail. Il distille sous 14 mm. à 183° et sous 16^{mm},5 à 185-186°; il a comme indice de réfraction à l'état surfondu $n_D^{20} = 1,5213$. Au moment où nous voulions prendre sa densité le produit s'est pris en masse, F. 46°.

Analyse. — Subst., 0,2250 g. HONa $n/0$. — Trouvé : 12,65 cm³. — Calculé : 12,50.

Phényléthyloxyacétate de méthyle ($C^{11}H^{14}O^3$).

Constantes. — $Eb_{13} = 145°$; $n_D^{21} = 1,5010$; $d_4^{21} = 1,0802$; H. M. — Trouvé : 52,90. — Calculé : 52,69.

Analyse. — Subst., 0,2325 g.; HONa $n/10$. — Trouvé : 11,85 cm³. — Calculé : 11,98 cm³.

Phényléthyloxyacétate d'éthyle ($C^{12}H^{16}O^3$).

Liquide incolore, saveur légèrement grasse et amère, odeur rappelant à peine celle de l'alcool phényléthylique.

Constantes. — Eb_{14} : 153°; $n_D^{20} = 1,4940$; $d_4^{20} = 1,0549$; R. M. — Trouvé : 57,40. — Calculé : 57,31.

Analyse. — Subst., 0,2054 g.; HONa $n/10$. — Trouvé : 9,85 cm³. — Calculé : 9,87.

Acide phénylpropyloxyacétique ($C^{11}H^{14}O^3$).

Nous avons préparé le phénylpropylate de sodium par action de 204 g. d'alcool phénylpropylique sur de l'éthylate de sodium correspondant à 34^g,5 de Na dissous dans 600 cm³ d'alcool éthylique d'après la méthode déjà indiquée précédemment. Sur le phényl-propylate de sodium sec recouvert de toluène on verse 71 g. d'acide chloracétique. Le rendement en acide est supérieur à 50 0/0. L'acide se présente sous forme d'huile incolore, visqueuse et distille à 198° sous 15 mm. Une fois distillé le produit se prend en masse formant de beaux cristaux fondant à 55°.

Goût brûlant légèrement aigre, odeur faiblement grasse rappelant celle de l'alcool phénylpropylique.

Phénylpropyloxyacétate de méthyle ($C^{12}H^{16}O^3$).

Liquide mobile, incolore, odeur faible de canelle. Goût fade, légèrement brûlant.

Eb_{14} : 157° $n_D^{20} = 1,4981$ $d_4^{20} = 1,0595$ R.M. Trouvé : 57,55
Calculé : 57,31

Analyse. — Subst., 0,2959 g. HONa $n/10$ — Trouvé : 14,10. — Calculé : 14,23

Phénylpropyloxyacétate d'éthyle ($C^{13}H^{18}O^{3}$).

Liquide incolore, d'odeur très voisine de celle de l'éther méthylique, mais plus fruitée et plus sucrée.

Eb_{15} : 162-163° $n_D^{22} = 1,4906$ $d_4^{22} = 1,0661$ R.M. Trouvé : 62,05
Calculé : 61,93

Analyse. — Subst., 0,2132 g. ; HONa $n/10$. — Trouvé : 9,45 cm³. — Calculé : 9,60.

En appliquant au rhodinol et au géraniol le procédé décrit plus haut pour l'obtention des acides, nous avons pu obtenir des acides rhodinyl et géranyl-oxyacétiques. Dans ces deux cas les rendements ne sont pas du même ordre que ceux de l'heptyl, de l'octyl, etc. mais plus faibles.

Acide rhodinyl-oxyacétique ($C^{12}H^{22}O^{3}$).

Légèrement coloré en jaune clair. Odeur rosée acétique, goût brûlant, sans nuance d'amertume.

Eb_{16} : 180-181 $n_D^{20} = 1,4818$

Acide géranyl-oxyacétique ($C^{12}H^{20}O^{3}$).

Légèrement jaunâtre, presque incolore, odeur rosée, grasse, plus légèrement acétique que dans le cas du précédent. Goût piquant.

Eb_{16} : 180° $Eb_{0,86}$: 143° $n_D^{20} = 1,4638$

Ether éthylique ($C^{14}H^{24}O^{3}$).

Odeur très fine de rose légèrement musquée.

Eb_{16} : 155-157° $n_D^{20} = 1,45195$

Analyse. — Subst., 0,5140 g. ; HONa $n/10$. — Trouvé : 2,15 cm³. — Calculé : 2,14 cm³.

Nota. — Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'aide généreuse qui nous a été accordée par M. Firmenich, Maison Naef et Cie, Genève.

LA CHIMIE DU BORE

Conférence faite devant la Société chimique de France, le 18 décembre 1931.

Par M. le Professeur A. STOCK.

Permettez-moi tout d'abord de vons exprimer la joie que j'éprouve en parlant de nouveau, après plus de 30 ans, devant la Société Chimique de France. Je le fais en me souvenant avec une profonde gratitude de mon ancien maître, Henri Moissan, dans le laboratoire duquel j'ai travaillé presque un an au cours de l'année scolaire 1899-1900 et où j'ai appris à connaître et à aimer la grande chimie minérale expérimentale.

C'est là que j'ai pris contact avec la chimie du bore. Le résultat de mon travail à Paris fut la préparation des combinaisons jusqu'alors inconnues du bore et du silicium SiB^3 et SiB^6. A cette occasion, j'ai pu remarquer qu'on connaissait insuffisamment la chimie du bore, bien que le fait d'être voisin du carbone aurait dû donner à cet élément un intérêt particulier et laissait espérer pour lui des combinaisons plus variées que l'acide borique et les borates qui, à cette époque, étaient presque exclusivement connus.

Rentré à Berlin, à l'Institut d'Emil Fischer, je pris bientôt la décision de me consacrer à la chimie du bore et d'examiner en premier lieu les hydrures de cet élément, au sujet desquels on ne possédait encore aucun renseignement certain. Jones et Taylor (1881), d'une part, et Sabatier (1891), d'autre part, avaient signalé dans de courtes notes que le soi-disant « borure de magnésium », que l'on obtient par action du trioxyde de bore sur le magnésium, donne avec les acides un gaz composé en majeure partie d'hydrogène, et contenant des traces d'hydrure de bore qu'ils avaient formulé *a priori* BH^3. Mais, ni l'isolement, ni l'analyse de ce composé n'avaient été tentés.

Emil Fischer, à qui j'avais fait part de mon intention de m'occuper des hydrures de bore, me dit quelques jours plus tard, que son ami Ramsay l'avait prévenu que mon travail ne serait pas récompensé, la question des hydrures de bore venant justement d'être résolue dans son laboratoire.

En effet, en 1901, Ramsay et Hatfield publièrent une communication préliminaire d'après laquelle ils auraient isolé trois hydrures de bore définis, par diffusion fractionnée et à l'aide de l'air liquide, du gaz obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le « borure de magnésium ». Les trois hydrures de bore annoncés étaient BH^3

et deux isomères de formule B^3H^3, pour lesquels les auteurs supposaient les formules de constitution suivantes :



Je renonçai alors à mon plan et me tournai vers d'autres questions. Mais aucune communication détaillée ne suivit jamais la note brève et préliminaire de Ramsay. Le savant anglais a indiqué plus tard dans son livre « Le passé et l'avenir de la Chimie » que la préparation des hydrures de bore effectuée à cette époque n'avait jamais pu être reproduite depuis, en dépit des plus grands efforts. On sait aujourd'hui que la communication en question était inexacte. Les substances que Ramsay avait considérées comme des hydrures de bore devaient être souillées par des hydrures de silicium; leur individualité n'était aucunement prouvée et les méthodes analytiques utilisées par Ramsay laissaient à désirer.

Ce n'est que dix ans plus tard, lorsque je disposai d'un laboratoire personnel à l'Ecole Technique de Breslau, nouvellement fondée, que je repris mon plan. Comme réaction de départ, nous prîmes également la décomposition du « borure de magnésium » déjà cité par l'acide chlorhydrique à température peu élevée; ce produit se compose en réalité de B^2O^3 en excès, d'« hypoborate » et aussi de véritable borure de magnésium. Dans les conditions les plus avantageuses, le gaz obtenu ne contient que peu d'hydrure de bore: 3 à 10 0/0 seulement du bore employé sont transformés en hydrure.

Nous avons constaté que le « gaz brut » contient, en plus de l'hydrogène — qui est le composant le plus important — de l'acide carbonique, différents hydrures de silicium et plusieurs hydrures de bore dont seul B^4H^{10} a pu, au début, être isolé. Par chauffage, ce gaz se décompose d'une manière assez compliquée et donne lieu, entre autres, à la production de B^2H^6. La continuation des expériences s'est heurtée à des difficultés considérables, du fait que les hydrures de bore sont, pour la plupart, très instables et extrêmement sensibles à l'humidité et à la graisse des robinets, et qu'il est en outre impossible de les débarrasser des hydrures de silicium, lesquels jouissent de propriétés tout à fait analogues. La connaissance des hydrures de silicium eux-mêmes, exception faite de SiH^4, était de plus, à cette époque, très incomplète.

Ces premières expériences furent suivies d'un pénible travail qui dura plus de vingt ans et pour lequel je fus aidé par d'excellents collaborateurs. Je cite avec reconnaissance les noms de Massenez, Kuss, Priess, Siecke, Friederici, Somieski et, pour les travaux plus récents, Pohland, Wiberg et Martini. Nous avons d'abord élaboré un appareillage à vide très poussé permettant, pour la manipulation des composés volatils instables, d'opérer en l'absence complète d'air, d'humidité et de graisse de robinet; les substances étant en contact exclusivement avec le verre et le mercure. Nous avons ensuite établi l'existence et les propriétés de toute une série d'hydrures de silicium, car, malheureusement, on ne pouvait éviter que les hydrures de bore ne soient souillés par ceux de silicium,

du fait que le magnésium commercial contient toujours un peu de silicium qui, au cours des réactions, se transforme en siliciure de magnésium et hydrure de silicium.

Notre méthode à vide est, en général, très appropriée au travail sur de petites quantités de substances volatiles et quand on veut suivre quantitativement le cours d'une réaction. On l'a depuis souvent employée dans des laboratoires scientifiques et industriels.

Les parties essentielles de cet appareil sont données ci-dessous.

Pompe automatique à mercure. — L'appareil (voir *fig.* 1) est une pompe de Töpler où le mercure est élevé à l'aide d'air comprimé (à 2 ou 3 atmosphères) et non à la main. On conserve les gaz pompés dans une cuve à mercure. L'excès de mercure soulevé coule par une soupape de sûreté dans le réservoir de mercure inférieur de la pompe, comme cela est visible sur la coupe. Cette dernière montre aussi la soupape flottante qui permet la marche automatique de la pompe. Cette soupape consiste en une tige de fer, dont la pointe conique bouche l'ouverture de la soupape ; elle porte à la partie inférieure un cylindre en fer et plus haut un cylindre en bois.

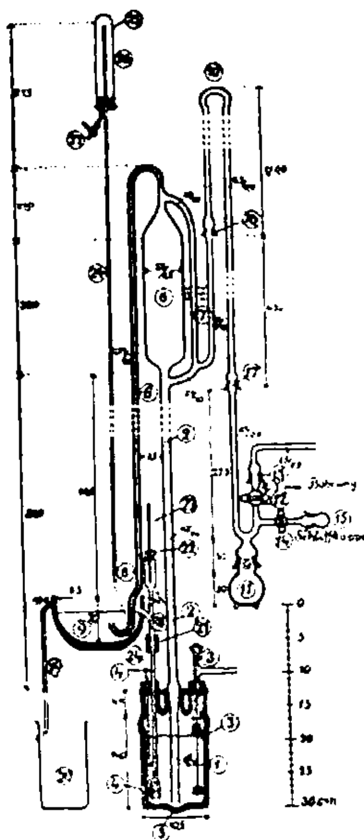


Fig. 1.

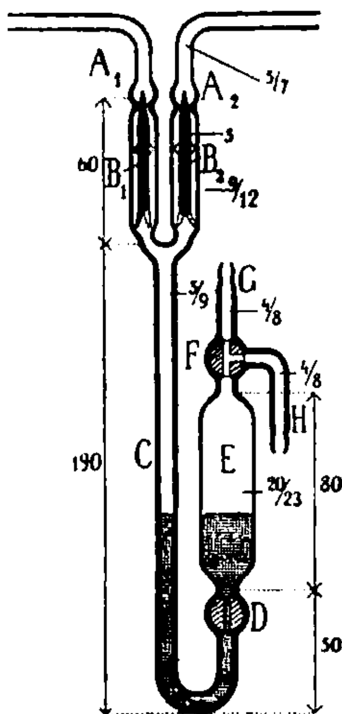


Fig. 2.

Lorsque, pendant la marche de la pompe, le mercure descend suffisamment, la soupape flottante tombe et débouche la soupape. De ce fait la pression dans le réservoir inférieur revient à la pression atmosphérique et le mercure coule de nouveau du vase supérieur dans le vase inférieur. Dès que le mercure monte suffisamment pour atteindre le flotteur en bois, la soupape se ferme, la pression dans le vase inférieur augmente de nouveau, etc.

Soupape à flotteur. — Cette soupape (*fig.* 2) remplace les robi-

nets ordinaires pour le cas où la graisse gênerait. Elle présente également l'avantage de rester absolument étanche, même pendant plusieurs mois. Nous avons utilisé des centaines de ces soupapes.

Elles consistent essentiellement en deux flotteurs en verre B, rodés dans les rétrécissements qui se trouvent au-dessus d'eux. E est relié à une conduite auxiliaire à vide, (trompe à eau ou vide central de la maison). En haut, à gauche et à droite, on connecte l'appareillage à vide. Si on laisse monter le mercure dans C, il lève les flotteurs et la connection entre les parties gauche et droite de l'appareil est interrompue. Si l'on ferme le robinet D, la soupape ne s'ouvre pas, même si la pression dans l'appareil augmente. Pour ouvrir la soupape, il suffit de diminuer la pression dans E : le mercure dans C tombe ainsi que les flotteurs, et la communication entre les deux parties de l'appareil est rétablie. Quand la pression d'un côté de l'appareil est très élevée, l'ouverture de la soupape présente quelques difficultés; le flotteur ne tombe pas instantanément ; il faut attendre que la quantité de gaz nécessaire à l'égalisation des pressions ait passé par le rodage, ce qui demande assez de temps quand les rodages sont bons. Cet inconvénient est éliminé dans les soupapes poreuses décrites ci-dessous.

Soupapes poreuses. — Il y a déjà longtemps que le principe de soupapes poreuses a été employé sous une forme plus primitive par le physicien Prytz, de Copenhague. On emploie une matière céramique poreuse vernissée, à larges pores, qui est aussi perméable que possible aux gaz, mais imperméable au mercure sous une surpression d'une atmosphère. Sur la *figure* 3, la partie dessinée en gros traits représente un tel corps poreux rodé dans un tube de verre élargi à la partie inférieure. Si le tube est connecté en haut avec l'appareil à vide et si sa partie inférieure est plongée dans le mercure, celui-ci ne monte que jusqu'à la masse poreuse. Dès que dans la partie inférieure, en forme de cloche, on introduit

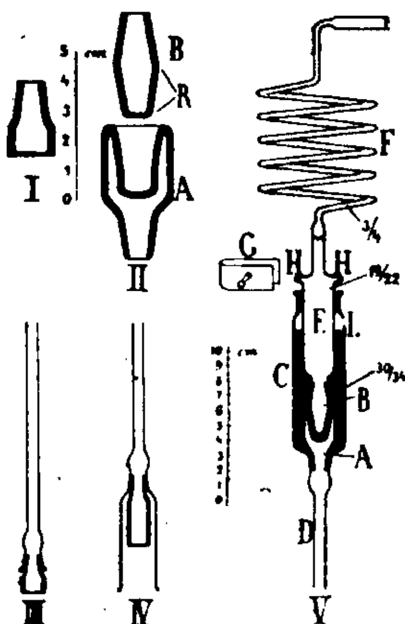


Fig. 3.

un gaz, celui-ci passe au contraire immédiatement dans l'appareil à vide.

II et la figure à droite représentent une soupape double. La partie conique B de la soupape est rodée dans la partie A qui a la forme d'un bécher. On voit que, sous le mercure, les deux soupapes sont tournées l'une vers l'autre. Si l'on pousse B dans A — dans le cas d'appareillages rigides, on le fait à l'aide du ressort en verre F — la connection entre la partie supérieure et la partie inférieure est établie. Pour l'interrompre, il suffit de lever B de quelques millimètres.

Soupape poreuse double. — La *figure* 4 montre la combinaison des principes des deux sortes de soupape. Le mercure ne peut monter que jusqu'en A et B; il retombe quand on diminue la pression dans C. Cette soupape ne présente pas les inconvénients de la soupape à flotteur que nous avons décrite précédemment : le mercure retombe immédiatement, même s'il y a une surpression considérable d'un côté.

Ouvreur de tube dans le vide. — Cet appareil (voir *fig.* 5) sert à ouvrir un tube dans le vide et à introduire son contenu dans

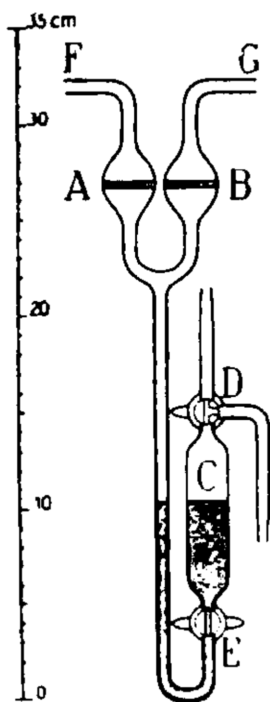


Fig. 4.

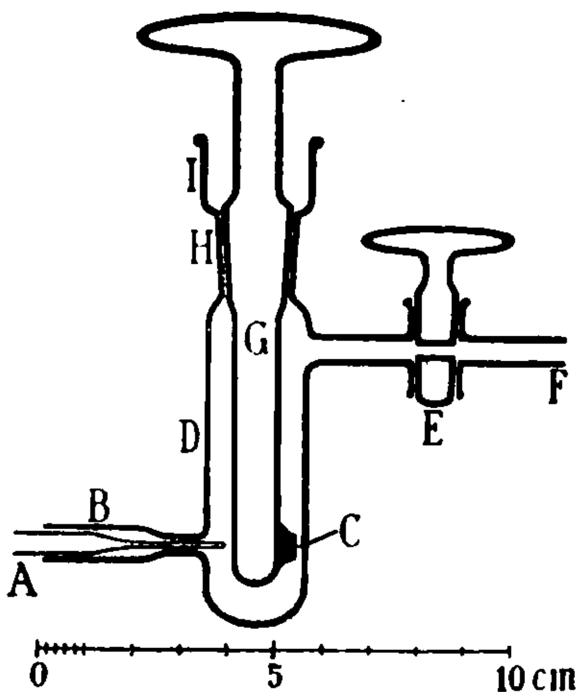


Fig. 5.

l'appareil à vide. La partie en verre, G, qui affecte la forme d'un robinet, tourne dans le rodage H rendu étanche par du mercure ; G est munie à sa partie inférieure d'un renflement C. Vers B est fixé un tube relié au récipient à ouvrir, lequel se termine en capillaire. F est relié au vide. En tournant G, le renflement C casse la pointe du tube capillaire et met ainsi le tube en communication avec le vide.

Tube servant à la pesée des substances (*Fig. 6*). — Ce tube sert à peser des substances volatiles qui, liquides ou solides à la température du laboratoire, craignent la graisse. C'est un tube en V, muni du

robinet K et d'une petite allonge contenant un peu de mercure. A l'aide du rodage I on peut relier ce tube avec l'appareil à vide. Le tube est pesé avant toute opération. On refroidit la partie courbée du tube dans l'air liquide, puis distille dans le vide la substance qui se condense dans la partie ainsi refroidie; on ferme ensuite le

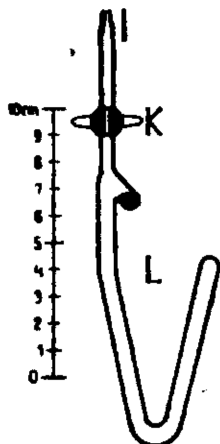


Fig. 6.

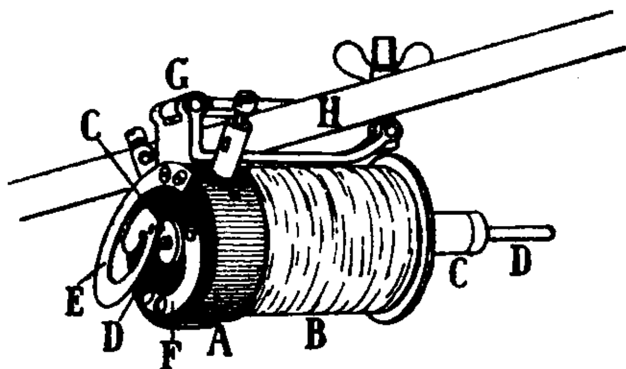


Fig. 7.

robinet K et enlève l'appareil de l'appareillage à vide. On renverse alors le tube afin que le mercure recouvre le robinet et empêche ainsi tout contact, à la température, ordinaire de la vapeur avec la graisse. Après la pesée, on refroidit de nouveau la branche courte du tube en V où la substance se condense quantitativement. On redresse l'appareil, le mercure coule dans la petite allonge; on ouvre le robinet après avoir fait le vide et on introduit une quantité pesée de substance, en vue des opérations ultérieures.

Secoueuse. — Lors de la distillation fractionnée d'un mélange liquide, il est désirable que l'on remue constamment celui-ci car, s'il restait immobile, l'évaporation ne se ferait que par la surface et il ne serait pas sûr que ce soit réellement la partie la plus volatile qui distille la première. La secoueuse représentée sur la *figure* 7 remplace un agitateur. C'est une légère bobine à induction B, avec un interrupteur simple E-F et un noyau mobile C oscillant lors du passage du courant. A l'aide de la pince G, on fixe ce dispositif sur l'appareillage, au voisinage du vase contenant la substance à distiller. En fermant le courant, cette partie de l'appareil et le liquide oscillent avec une telle force que l'agitation désirée est pleinement atteinte.

La partie oscillante est une baguette D-D dont une moitié est construite en fer et l'autre en laiton. Cette baguette se déplace dans le cylindre en laiton C-C; un ressort spirale la repousse de la bobine. Pendant le passage du courant, elle est entraînée dans la bobine.

Appareil servant à la détermination des points de fusion dans le vide (*Fig. 8*). — Dans le tube A, connecté avec l'appareil à vide, se trouve le léger corps en verre B, qui porte, au milieu, dans un élargissement, un petit cylindre en tôle mince, en bas une croix en verre C, et en haut une aiguille mince. On soulève B à l'aide d'un aimant

se trouvant en dehors de l'appareil, puis on condense à l'aide d'air liquide dans A une quantité convenable de la substance dont on veut déterminer le point de fusion, de sorte que la substance forme un anneau en F. On enlève alors l'aimant : B descend jusqu'à ce que la croix en verre C repose sur l'anneau formé par la substance. Si l'on augmente lentement la température extérieure, B glisse lorsque le point de fusion est atteint ; l'aiguille qui émerge du bain

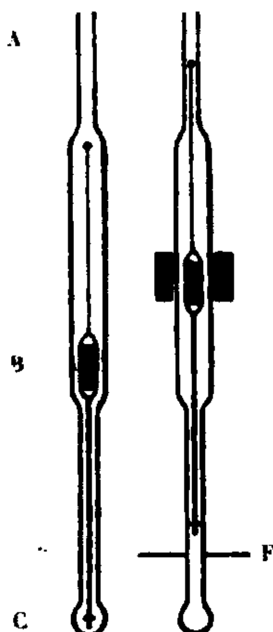


Fig. 8.

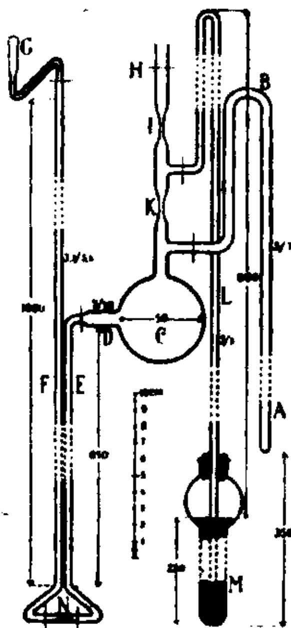


Fig. 9.

réfrigérant permet de constater ce moment. La substance employée pour la détermination du point de fusion peut être ensuite ramenée dans l'appareil à vide et employée pour d'autres opérations. La détermination est tellement exacte qu'on obtient des valeurs qui concordent à un dixième de degré près.

Thermomètre à tension de vapeur (voir *fig.* 9). — Pour l'examen et l'identification des substances on se sert, de préférence, dans notre méthode par le vide de la détermination des tensions de vapeur et des points de fusion : à ce propos il est essentiel de connaître exactement la température du bain réfrigérant. Les appareils électriques, thermo-éléments et thermomètres à résistance, que nous avons d'abord utilisés étaient peu satisfaisants, car, dans l'atmosphère du laboratoire et pour les petites différences de potentiel, les contacts ne travaillent pas avec suffisamment de sûreté. Le thermomètre à tension de vapeur esquissé ici nous causa donc un véritable soulagement. On détermine la température à l'aide des variations de la tension de vapeurs de substances appropriées. Pour le domaine entre la température du laboratoire et celle de l'air liquide on peut utiliser le sulfure de carbone, l'acide sulfureux, l'ammoniac, l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique, l'éthylène, le méthane, l'oxygène. A l'aide de ces substances, on peut embrasser tout ce domaine. En collaboration avec F. Henning, j'ai mesuré au Physikalisch-

Technischc Reichsanstalt de Berlin, avec précision, les tensions de vapeur de ces substances en utilisant le thermomètre à hélium.

On remplit le réservoir du thermomètre avec la substance thermométrique, soigneusement purifiée par la méthode du vide, et on scelle en K. A constitue le tube thermométrique proprement dit qu'on immerge dans le bain réfrigérant. E-F, fermé en G, est le manomètre à mercure servant à la lecture de la pression. A cet effet on peut employer une règle bon marché, car au voisinage du point d'ébullition de la substance thermométrique, une variation de la tension de plusieurs centimètres correspond à un degré. Les températures peuvent être déterminées au moins à un dixième de degré près. Les avantages particuliers de cet instrument sont les suivants : le chimiste peut le construire lui-même, l'équilibre est très vite établi, car la capacité calorimétrique du corps thermométrique A est très petite ; enfin on peut toujours contrôler le bon fonctionnement de l'appareil, car lorsque celui-ci marche normalement et qu'il est rempli d'un liquide thermométrique condensable, le manomètre doit indiquer une pression nulle si l'on refroidit le tube A par l'air liquide. On peut également utiliser ces thermomètres à quelques degrés au-dessus de la température d'ébullition du liquide thermométrique, si le tube du manomètre F est plus long que le tube barométrique.

Balance aérostatique. — Un centimètre cube de gaz suffit pour la détermination du poids moléculaire et de la densité de vapeur des substances. Nous nous sommes servis de l'appareil représenté sur la *figure* 10. L'instrument que nous avons appelé « balance aérostatique » est basé sur un principe bien connu. Un corps léger B, en

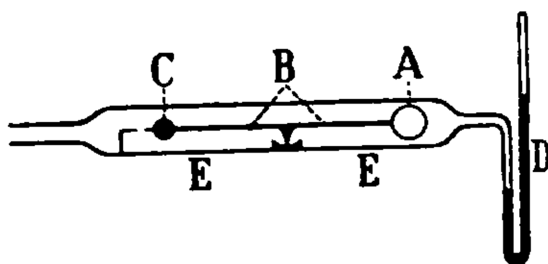


Fig. 10.

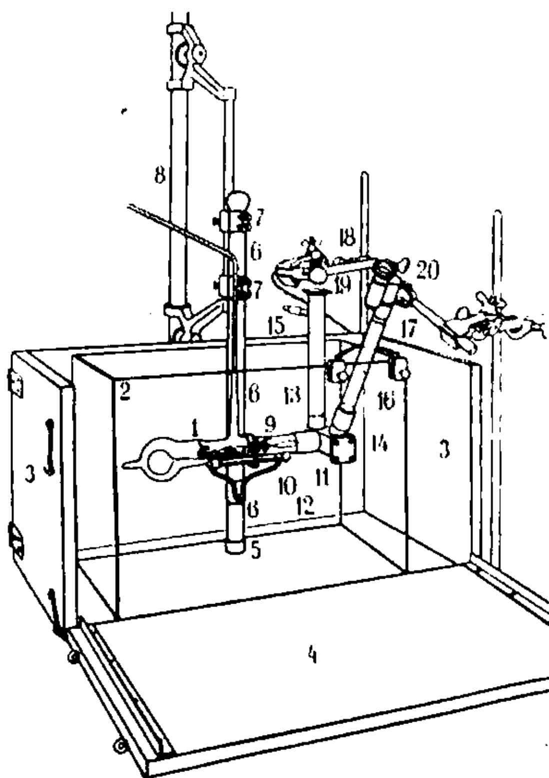


Fig. 11.

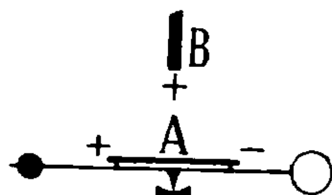


Fig. 12.

quartz ou en verre, oscille sur une pointe aiguë E. D'un côté ce corps porte une boule creuse A, légère et fermée, et de l'autre côté le contrepoids massif C; une aiguille indicatrice se déplace devant une petite pointe fixe et indique la position zéro de la balance. D est un court manomètre. La poussée subie par A dépend de la densité du gaz. En remplissant l'appareil avec différents gaz, la balance sera au zéro au moment où les pressions sont inversement proportionnelles aux densités et aux poids moléculaires des gaz. On étalonne la balance à l'aide d'un gaz approprié, par exemple l'air ou l'éthylène, et on règle la pression du gaz à étudier de telle sorte que la balance prenne la même position qu'au moment de l'étalonnage. Le manomètre D indique la pression. La balance peut servir d'une part à la détermination du poids moléculaire de gaz purs, comme dans nos recherches sur les hydrures de bore; elle peut, d'autre part, être employée pour l'analyse d'un mélange de deux gaz de densités différentes. L'instrument décrit est simple; son erreur relative est de 1 0/0 environ.

Nous avons également construit un instrument de précision, à l'aide duquel on peut déterminer la densité de vapeur avec une exactitude au moins égale à celle des meilleures méthodes connues jusqu'à présent, et cela plus facilement et avec plus de sûreté.

La *figure* 11 représente une balance aérostatique qui possède cette précision. La balance est placée dans une boîte entourée de glace, pour que les mesures puissent être faites exactement à 0°. 2 est une cuve en verre placée dans une caisse en bois 3-4. L'espace annulaire est rempli d'un calorifuge. La position des aiguilles est repérée à l'aide d'un dispositif d'éclairage et de lecture 19-20.

Balance aérostatique magnétique. — Si l'on fixe sur le bras de la balance un petit aimant permanent, une aiguille à tricoter par exemple, on peut donner à la balance aérostatique un emploi plus étendu.

On voit sur la *figure* schématique 12 qu'il est possible de compenser la poussée de la sphère par un aimant permanent B ou un électroaimant; on se rend compte facilement, sans qu'il soit nécessaire d'entrer dans les détails, qu'on peut déterminer la densité et le poids moléculaire des gaz d'après la position de l'aimant permanent mobile ou par l'intensité du courant qui agit sur l'électroaimant.

L'appareil décrit sur la *figure* 13 permet de compenser à l'aide de la résistance 6, l'influence de la température se trouvant à peu près la même pour tous les gaz. 3 est un générateur de courant,

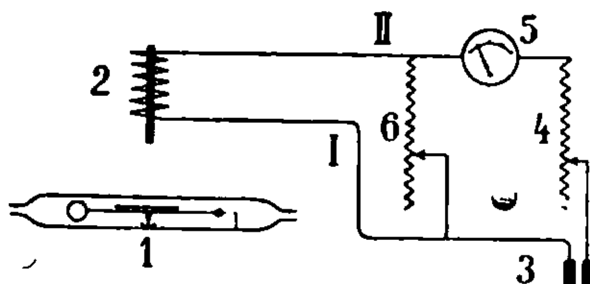


Fig. 13.

5 un galvanomètre, dont la règle graduée, après l'étalonnage de la balance, peut en même temps indiquer directement la densité du gaz, 4 la résistance variable, à l'aide de laquelle on met la balance au zéro pendant la mesure. Le bras de la balance est en quartz ; une sphère munie de trous et de surface égale à celle de la sphère fermée sert de contrepoids. On évite ainsi les erreurs dues à l'adsorption des gaz. Cette balance électromagnétique permet d'effectuer simplement et rapidement, des déterminations de densité et des analyses de gaz. C'est pourquoi on l'emploie également dans les laboratoires industriels.

Récemment à Oppau, cette balance a encore été perfectionnée : au lieu d'un aimant on a mis une paire d'aimants astatiques, qui n'est pas influencée par les courants électriques et les parties en fer avoisinantes ; d'autre part on a amélioré la suspension. Dans les modèles récents la balance oscille sur un tranchant en quartz posé sur une plaque plane en quartz, d'où il peut être levé à l'aide d'un dispositif de bloquage. On a ainsi construit un appareil extrêmement pratique et très sensible. Pour que la température reste constante, la balance est mise dans une caisse massive en aluminium, que l'on peut immerger dans un bain d'eau ou de glace.

Appareil complet à vide élevé. — La *figure* 14 représente un « appareil universel à vide » où les différentes parties servant à l'examen, à la séparation et à l'identification des substances vola-

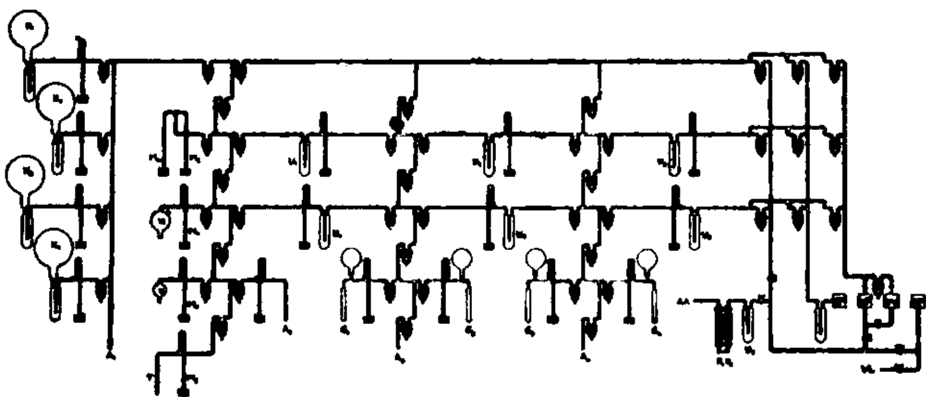


Fig. 14.

tiles sont réunies en un appareil constitué par un seul morceau de verre. Des appareils de ce genre sont aussi employés en grande quantité pour les recherches industrielles.

Sans ces appareils, l'exécution de nos recherches sur les hydrures de bore et de silicium eût été impossible.

La séparation des mélanges de substances est réalisée, dans notre méthode, par distillation fractionnée ou par condensation fractionnée. L'examen de l'homogénéité et l'identification des substances se font autant que possible par la mesure des tensions de vapeur. La toxicité du mercure, dont on emploie de grandes quantités dans ces manipulations, nécessite des précautions particulières(*).

(*) Pour parer aux dangers qu'occasionne la manipulation de grandes quantités de mercure, nous avons disposé nos laboratoires d'une

Des diapositifs montrant l'installation d'un laboratoire de mercure ont été montrés ainsi qu'un film de la I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft à Oppau illustrant l'emploi de la méthode de vide dans un laboratoire industriel.

Nous n'indiquerons que très brièvement les résultats de nos travaux sur le silicium. Nous avons pu prouver l'existence des hydrures de silicium correspondant aux hydrocarbures saturés : SiH^4, Si^2H^6, etc., jusqu'à Si^6H^{14}. Une série d'intéressants composés volatils du silicium a été découverte, notamment SiH^3Cl, SiH^2Cl^2, $(SiH^3)^2O$, $(SiH^3)^3N$. Aucun hydrure volatil *non saturé* n'a pu être trouvé.

La valence du silicium étant la même que celle du carbone, la chimie de ces deux éléments présente une certaine analogie externe. Mais le silicium a plus d'affinité pour l'oxygène que pour l'hydrogène. Pour cette raison, et aussi parce que le dioxyde de silicium se polymérise instantanément, la chimie du silicium se réduit dans la nature aux formes rigides de la silice et des silicates, les composés plus instables n'étant que des produits de laboratoire.

La chimie des hydrures de bore nous offre une plus grande variété. Certains hydrures ont pu être séparés des hydrures de silicium par distillation fractionnée du gaz brut, et isolés à l'état pur. D'autres prennent naissance aux dépens de ces hydrures par décomposition à la température ordinaire ou à température plus élevée. Le tableau suivant donne un aperçu des hydrures de bore qui ont pu être préparés à l'état pur et de leurs constantes physiques. La combinaison azotée $B^3N^3H^6$, qui est remarquable par sa stabilité, a été aussi mentionnée sur le tableau :

manière spéciale. Les planchers sont couverts de linoléum exempt autant que possible de joints; sur les bords, ce linoléum est surélevé de 10 cm. à l'aide d'une gorge, de sorte qu'il n'y a nulle part de coins qu'il ne soit possible de nettoyer. Pour la même raison, on a évité les pieds de tables. Tous les appareils à mercure, la cuve à mercure, l'appareil pour la distillation du mercure, etc., se trouvent sous des hottes.

De même, au lieu de supports, sous les plaques et les pieds desquels s'accumule toujours du mercure, on a utilisé pour le montage des appareils à vide des attaches fixées au mur.

Une ventilation électrique renouvelle l'air dans chaque salle de travail au moins cinq fois par heure. Les trous par où l'air est aspiré sont disposés sur les murs de façon à assurer une aération aussi régulière que possible. L'air frais entre au-dessous des fenêtres, où il est filtré et réchauffé.

Les armoires où l'on garde les appareils, les supports, etc., sont aussi aérées car les objets utilisés pour le travail avec le mercure retiennent toujours des particules de ce métal.

Grâce à ces mesures de protection, il a été possible de maintenir la teneur en mercure de l'air suffisamment faible pour éviter à mes collaborateurs tout trouble de santé. L'air n'est pas tout à fait exempt de mercure, car on ne peut pas éviter qu'il n'en tombe parfois sur le plancher ou ailleurs, d'où il ne peut pas être enlevé quantitativement.

Il est utile d'ajouter qu'on peut éviter l'évaporation du mercure des surfaces libres en couvrant celles-ci d'une couche de quelques millimètres d'un charbon actif contenant de l'iode.

	B^2H^6	B^4H^{10}	B^5H^9	B^5H^{11}	B^6H^{10}	$B^{10}H^{14}$	$B^3N^3H^6$
Températures d'ébullition	$-93°$	$+18°$	—	—	—	environ 210°	53°
Tensions en mm	—	388 (0°)	66 (0°)	57 (0°)	7 (0°)	—	85 (0°)
Températures de fusion	$-166°$	$-120°$	$-47°$	$-129°$	$-65°$	99,5°	$-58°$
Densités	0,45 $-112°$	0,59 $-70°$	0,61 0°	—	0.70 0°	0,92 90°	0,82 0°
Composés à partir desquels les hydrures sont préparés	B^4H^{10}	gaz brut $B^2H^5I + Na$	gaz brut B^4H^{10}	B^2H^6	gaz brut	B^4H^{10}, B^5H^{11}	—
Stabilités	grande	faible	grande	très faible	faible	très grande	extrêmement grande
Décomposition par H^2O	très rapide	assez lente	lente	—	lente	nulle	rapide

Nous avons également prouvé l'existence d'un certain nombre d'autres hydrures de bore, dont l'isolement a pu être effectué : un hydrure volatil contenant 5 ou 6 atomes de bore et 10 ou 12 atomes d'hydrogène par molécule, et différents hydrures solides, non volatils, incolores ou allant du jaune au brun, et présentant des solubilités variables dans l'eau, les lessives alcalines, le sulfure de carbone, etc.

Pour la préparation du gaz brut, on peut remplacer le borure de magnésium par le borure de glucinium (obtenu par chauffage de B^2O^3 et de Gl), ce qui permet d'éviter la formation simultanée des hydrures de silicium ; de même, d'après une remarque récemment publiée par Steele et Mills, on peut remplacer l'acide chlorhydrique par de l'acide phosphorique. ce qui double le rendement en hydrure.

Préparation des hydrures purs :

Dans le gaz brut : B^4H^{10}, B^6H^{10}, $B^{10}H^{14}$, traces de B^5H^9
A partir de B^4H^{10} : B^2H^6, B^5H^9, B^6H^{12}(?), $B^{10}H^{14}$
A partir de B^2H^6 : B^5H^{11}, $B^{10}H^{14}$.

Les formules sont établies par analyse (tous les hydrures se décomposent en bore et hydrogène par chauffage à 900° dans un tube de quartz), par détermination de la densité du gaz et par hydrolyse complète (tous les hydrures de bore donnent de l'acide borique et de l'hydrogène par chauffage prolongé avec de l'eau, en tube scellé).

L'hydrure de bore le plus simple est B^2H^6. On n'a jamais trouvé, même des traces, d'hydrure, avec un seul atome de bore dans la molécule, bien que la présence d'un tel composé n'aurait pu échapper à l'observation. Cet hydrure devrait être si volatil qu'il serait impossible de le condenser complètement au moyen de l'air liquide. Des expériences faites avec des précautions toutes particulières ont montré que B^2H^6 ne se dissocie pas en BH^3, même à 100°, où se produit une décomposition de nature assez compliquée. Les recherches faites par Mark à l'aide des rayons X ont montré

que B^2H^6 et C^2H^6 ont des réseaux analogues, tandis que Si^2H^6 donne des radiogrammes essentiellement différents. La distance des atomes de bore dans B^2H^6 est plus grande que celle des atomes de carbone dans C^2H^6. Les volumes atomiques des deux éléments étant très voisins, il s'en suit que la force d'attraction entre les atomes de bore est plus petite que celle qui existe entre les atomes de carbone. La comparaison des spectres infra-rouges conduit à des résultats semblables (G. Laski).

Les formules des hydrures de bore paraissent à première vue bizarres et arbitraires. Notre but fut par suite d'obtenir des données sur leur structure; à ce propos nous avons examiné un certain nombre de réactions simples et faciles à suivre quantitativement, telles que le chauffage, le traitement par l'eau, les halogènes, l'acide chlorhydrique, l'ammoniac, l'amalgame et hydroxyde de sodium. De la multitude des observations, nous retiendrons quelques faits caractéristiques.

Avec les hydroxydes alcalins solides, il y a formation de sels qu'on peut désigner sous le nom d' « hypoborates »; ainsi, avec B^2H^6 ou B^4H^{10} et la potasse, on obtient la combinaison BOH^3K dont la solution aqueuse est assez stable en présence d'un excès d'alcali et possède des propriétés très fortement réductrices. Avec les solutions de nickel bivalent, il donne un borure noir BNi^2. Par chauffage à environ 500°, cet hypoborate se décompose en donnant du potassium métallique.

Les hydrures de bore peuvent être halogénés en les traitant avec précaution par du chlore, du brome, de l'iode, ou encore par de l'acide chlorhydrique. Cette dernière méthode correspond à un curieux procédé d'halogénation que nous avons découvert en étudiant les hydrures de silicium. SiH^4, par exemple, réagit très facilement avec l'acide chlorhydrique, surtout en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur, d'après $SiH^4 + ClH = SiH^3Cl + H^2$, etc.. B^2H^5Cl et B^2H^5Br (qui, ainsi que B^2H^6, présentent une grande analogie avec les combinaisons correspondantes du carbone en ce qui concerne les constantes physiques) sont extrêmement instables et se transforment rapidement à la température ordinaire en B^2H^6 et Cl^3B ou Br^3B; il s'agit là d'une réaction qui se retrouve d'une façon analogue pour d'autres hydrures de bore partiellement halogénés. A partir de $B^{10}H^{14}$ on obtient par ioduration, d'une part $B^{10}H^{12}I^2$, et d'autre part $B^{10}H^{2-4}I^{12-10}$ sans pouvoir saisir de produit intermédiaire d'ioduration.

Le composé B^2H^5I, préparé par chauffage à 50° de B^2H^6 et IH en l'absence de catalyseur, donne, lorsqu'il est traité avec précaution par l'amalgame de sodium à froid, le borure B^4H^{10}, avec un bon rendement; c'est une extension de la réaction de Wurtz et une preuve de la parenté de structure de B^4H^{10} et B^2H^6. Toutes ces recherches ont été très difficiles au point de vue expérimental, parce qu'on a dû opérer sur des quantités très petites de matière. Leur réalisation eût été impossible sans la méthode du vide poussé et l'appareillage décrit précédemment.

Sous l'influence des métaux alcalins (sous forme d'amalgame de sodium liquide), les hydrures de bore donnent lieu à la formation

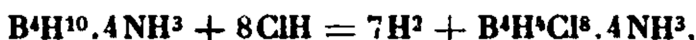
de combinaisons salines solides telles que $B^2H^6.2Na$ et $B^4H^{10}.2Na$ de composition stœchiométrique exacte.

Les hydrures — du moins ceux que nous avons examinés dans ce sens — donnent avec un excès d'ammoniac anhydre des combinaisons salines dont la composition est, elle aussi, strictement stœchiométrique : $B^2H^6.2NH^3$, $B^5H^9.4NH^3$, $B^4H^{10}.4NH^3$. Les deux premières combinaisons sont stables à la température ordinaire, même dans un vide élevé ; la troisième se décompose lentement. Si l'on emploie B^4H^{10} en excès, il se forme une combinaison moins riche en ammoniac, peut-être $B^4H^{10}.2NH^3$.

Si l'on chauffe ces combinaisons — le mieux est de porter à 200° la combinaison $B^4H^{10}.4NH^3$, qui est la plus facile à préparer — on obtient, avec un rendement d'environ 50 0/0 du rendement théorique, le composé remarquablement stable $B^3N^3H^6$, dont nous avons déjà parlé et qui, même à 500°, ne se décompose que très lentement.

Ce dernier corps fixe trois molécules d'acide chlorhydrique et donne un trihydrate en présence d'une petite quantité d'eau. Pour plusieurs raisons il est probable qu'on doit attribuer à $B^3N^3H^6$ une structure cyclique dans laquelle 3 groupes BH et 3 groupes NH se succèdent alternativement et qui présente une grande analogie avec celle du benzène. Cette hypothèse a été récemment confirmée par le diagramme de diffraction des électrons (*).

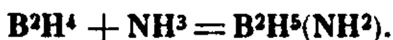
Si les hydrures ne réagissent pas ou réagissent très lentement à la température ordinaire avec les acides halogénés, il n'en est pas de même des combinaisons ammoniées qui réagissent facilement, même à froid, sur l'acide chlorhydrique, avec substitution d'une partie de l'hydrogène par du chlore. Pour le composé $B^4H^{10}.4NH^3$, si l'on fait abstraction de réactions secondaires peu importantes, la réaction est conforme à l'équation suivante :



$$B^4H^{10}.4NH^3 + 8ClH = 7H^2 + B^4H^4Cl^8.4NH^3,$$

la dernière combinaison devant elle-même être un sel : $(B^4Cl^8).4NH^4$. La nature saline des composés ammoniés des hydrures résulte des propriétés de leurs solutions dans l'ammoniac anhydre, dans lequel ils sont facilement solubles et d'où on les obtient en beaux cristaux par évaporation. Contrairement à l'ammoniac anhydre lui-même, ces solutions sont conductrices du courant électrique. Nous avons examiné l'électrolyse de $B^2H^6.2NH^3$ et de $B^4H^{10}.4NH^3$, la première dans tous ses détails. Il résulte de nos expériences que le cation est évidemment NH^4, qui se décompose en ammoniac et hydrogène, tandis qu'à l'anode il y a formation primaire de B^2H^4 ; celui-ci réagit à son tour de deux manières :

1° D'une part l'anion B^2H^4 se combine à l'ammoniac et donne le composé $B^2H^5(NH^2)$:



$$B^2H^4 + NH^3 = B^2H^5(NH^2).$$

qui présente également le caractère d'un acide et donne avec NH^3

(*) Fait par M. Wiehl.

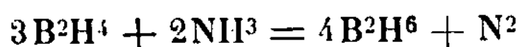
un sel $B^2H^3(NH^2).2NH^4$ avec lequel se répètent l'électrolyse et l'amination.



$$B^2H^3(NH^2) + NH^3 = B^2H^4(NH^2)^2$$

Pour cette combinaison diaminée, le caractère acide est déjà très affaibli : la formation de sel d'ammonium est seulement très faible ; la conductibilité électrique de la solution dans l'ammoniac diminue et une amination ultérieure ne se fait plus que lentement et incomplètement ;

2° D'autre part l'anion B^2H^4 réagit avec l'ammoniac de la manière suivante :



$$3B^2H^4 + 2NH^3 = 4B^2H^6 + N^2$$

ce qui correspond pour la réaction complète à l'équation :



$$3\ (B^2H^4).2NH^4 + 2NH^3 = 3\ (B^2H^6).2NH^4 + N^2 + 3H^2,$$

soit pour le mélange gazeux un rapport N : H = 1 : 3.

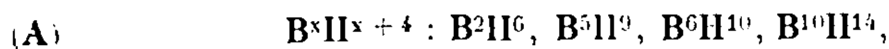
Cette électrolyse, au cours de laquelle B^2H^6 ou ses dérivés avec NH^2 se régénèrent continuellement, revient finalement à une « électrolyse de l'ammoniac », à la façon dont l'électrolyse d'une solution étendue d'acide sulfurique est considérée comme « l'électrolyse de l'eau » et comme telle enseignée dans les cours.

L'amination va dans ce cas facilement jusqu'à l'introduction de deux groupes NH^2 ; par l'électrolyse d'une solution de $B^4H^{10}.4NH^3$ dans l'ammoniac liquide, l'amination va plus loin et il est possible de substituer six atomes d'hydrogène par NH^2.

D'après cela, il est sûr que les produits ammoniés doivent être considérés comme des sels : $(B^2H^4).2NH^4$ et $(B^4H^6).4NH^4$.

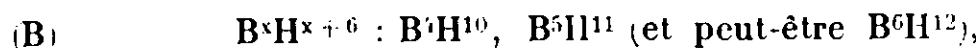
On a publié déjà un grand nombre de théories sur la structure des hydrures de bore, surtout dans la littérature anglo-saxonne. « Ces combinaisons doivent être considérées comme la pierre de touche pour toutes les théories de valences » (Main Smith). Je ne voudrais pas encore me prononcer définitivement à ce sujet ; j'attendrai le résultat d'expériences en cours qui ont précisément pour but d'éclaircir les questions de la structure.

Les hydrures de bore se divisent en deux groupes :



(A) B^xH^{x+4} : B^2H^6, B^5H^9, B^6H^{10}, $B^{10}H^{14}$,

composés assez stables, présentant une température de fusion relativement élevée et donnant avec l'ammoniac des sels stables.



(B) B^xH^{x+6} : B^4H^{10}, B^5H^{11} (et peut-être B^6H^{12}),

moins stables, fusibles à des températures relativement basses, et donnant avec l'ammoniac des combinaisons moins stables.

En tout cas il est certain que, dans ses combinaisons avec l'hydrogène, le bore n'est ni tri- ni pentavalent. En se basant sur la théorie électronique, mon collaborateur Wiberg a établi une théorie qui semble expliquer d'une manière satisfaisante les données expérimentales et d'après laquelle le bore serait au fond pentavalent mais aurait une coordinence maximum égale à quatre, d'où il

résulterait qu'un atome de bore ne peut fixer plus de quatre autres atomes ou groupes d'atomes.

Toutefois, comme nous l'avons mentionné précédemment, le dernier mot n'a pas encore été dit à ce sujet.

Mais on peut dire dès aujourd'hui, que la chimie du bore révèle une richesse insoupçonnée auparavant. Elle aussi est seulement un enfant de laboratoire. Dans la nature, les composés du bore sont limités à l'acide borique et aux borates. Si l'on compare le carbone avec ses voisins dans le système périodique : bore, silicium et azote, on remarque pour tous trois certaines analogies avec la chimie du carbone. Mais, conformément à la place de ces éléments dans le système périodique, c'est l'affinité pour l'hydrogène qui prédomine dans le cas de l'azote, alors que pour le silicium et le bore c'est l'affinité pour l'oxygène qui est la plus grande. De ce fait, l'azote tend dans la nature vers l'hydrure NH^3, tandis que le silicium et le bore tendent vers les oxydes maxima SiO^2 et B^2O^3. Ce n'est que pour le carbone qu'on trouve une harmonie complète entre les valences positives et les valences négatives. Cette circonstance, jointe au fait que le produit ultime d'oxydation du carbone, CO^2, est volatil et par conséquent se répand partout dans la nature, toujours prêt à de nouvelles aventures chimiques, est la base de la richesse kaléidoscopique des réactions qui se passent dans le monde organisé.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 13 MAI 1932.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière Séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société : Mlle Dinah BIQUARD, MM. A. RIEGERT, MONNET, Toru NAGASAWA, R. SOLÉO, Ch. CAPMAS et l'AMERICAN CYANAMID COMPANY présentés à la dernière Séance.

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. G. H. CARTLEDGE, Department of Chemistry, The University of Buffalo (New-York), présenté par MM. M. MATIGNON et FOURNEAU.

M. A. TCHAKIRIAN, Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, à Paris (5e), présenté par M. G. URBAIN et M. P. JOB.

M. Jean COURTOIS, pharmacien en chef de l'Hospice Brévannes (Seine-et-Oise), présenté par MM. P. FLEURY et J. A. GAUTIER.

M. René DUFOUR, sous-chef de travaux pratiques à l'Ecole de Physique et de Chimie, 28, avenue du Parc-Montsouris, à Paris (14e), présenté par MM. H. COPAUX et H. PERPÉROT.

M. Augusto ROUQUETTE, professeur à l'Université de Buenos-Aires, Calle Bartolomé Mitre 4038, Buenos-Aires (Argentine), présenté par MM. ZAPPI et CHIODIN.

M. Hercules CORTI, professeur à l'Université de La Plata, Calle Federico Lacroze 3349, Buenos-Aires (Argentine), présenté par MM. ZAPPI et CHIODIN

M. Marcel MATHIEU, Laboratoire de Chimie générale, 1, rue Victor-Cousin, à Paris (5e), présenté par M. G. URBAIN et P. JOB.

Deux plis cachetés ont été déposés, l'un le 2 mai 1932 par MM. FOURNEAU et TRÉFOUEL, Institut Pasteur, à Paris; l'autre par M. CAMPARDOU, 9, allée Saint-Etienne, Toulouse, reçu le 13 mai 1932 et inscrits respectivement sous les numéros 582 et 583.

M. le PRÉSIDENT annonce ensuite la mort de MM. FAILLEBIN et BRETEAU dont il rappelle brièvement la vie et les travaux :

M. Marius Mathieu Joseph FAILLEBIN, professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg est décédé à Paris le 6 avril, à l'âge de 43 ans.

Ancien élève de l'Ecole Normale, il avait été professeur à l'Université de Constantinople avant d'être nommé à Strasbourg.

Sa thèse préparée au laboratoire de l'Ecole Normale sous la direction de M. Lespieau était presque terminée au moment de la mobilisation, elle ne fût soutenue qu'en 1919. Elle constitue une application à la pipéronalcétone et à la dipipéronalcétone de la méthode d'hydrogénation mise au point par M. Vavon, qui consiste à fixer l'hydrogène élémentaire sur le corps à hydrogéner maintenu en phase liquide à l'aide d'un dissolvant et en présence de noir de platine en suspension dans la solution.

Ces molécules diéthyléniques fixent successivement l'hydrogène sur chacune des doubles liaisons de sorte qu'il est possible d'isoler le premier produit grâce à un réactif colorimétrique approprié qui indique la fin de la première opération.

Ce procédé d'hydrogénation permet d'obtenir des hydrures avec les carbures aromatiques; avec les aldéhydes et les cétones, il ne fournit pas seulement les alcools correspondants, mais l'hydrogénation va jusqu'aux carbures; M. Faillebin a montré qu'en diluant le noir de platine dans 5 0/0 de son poids d'alumine ou d'oxyde ferrique, on modifie complètement le régime de l'hydrogénation; cette dernière s'arrête aux alcools et donne alors un excellent rendement dans la préparation de ces corps. Avec la silice on obtient des résultats intermédiaires. La présence de ces oxydes, non seulement régularise la réaction, mais encore stabilise le catalyseur.

M. Faillebin a montré également que l'aluminium se dissout facilement dans un mélange d'éther et d'iodure de méthylène, il se forme un composé organométallique mixte, qui constitue un excellent réactif pour déceler la présence des oxhydryles dans les molécules organiques; il se dégage alors du méthane.

En collaboration avec Ligor Bey, il a reconnu que la coloration bleue formée par la résorcine en présence de l'ammoniaque et de quelques cations métalliques, était due à une oxydation et qu'il se formait alors deux corps différents susceptibles de jouer le rôle de réactifs colorés, l'un rouge avec les acides, vert avec les bases, le deuxième rouge rose avec les acides et bleu avec les bases.

La mort de M. Faillebin prive la science d'un jeune chimiste, dont on pouvait attendre une carrière fructueuse. J'adresse à sa veuve et à ses enfants, si cruellement éprouvés par la perte prématurée du chef de famille, l'expression de nos douloureuses condoléances.

J'ai également le regret d'apprendre à la Société chimique la mort du pharmacien général de l'armée M. Breteau, membre de l'Académie de Médecine; victime d'un accident d'automobile dimanche dernier, il est décédé mercredi au Val-de-Gràce.

M. Breteau appartenait au Conseil de la Société Chimique. Dans la dernière réunion du Conseil, qui avait eu lieu la semaine dernière, il avait assisté à la Séance et était intervenu, à plusieurs reprises, dans la discussion des questions inscrites à l'ordre du jour.

Elève du Service de santé militaire en 1892, il avait suivi simultanément les cours de l'Ecole de Santé militaire, ceux de la Sorbonne et ceux de l'Ecole de Pharmacie; aussi deux ans après, il

était licencié ès sciences physiques, l'année suivante pharmacien de 1re classe et une année pins tard pharmacien aide-major.

De tels débuts étaient prometteurs d'une brillante carrière. En effet M. Breteau gravissait successivement les différents degrés de la hiérarchie. Agrégé de Chimie au Val-de-Grâce dès 1907, il était pharmacien principal en 1918, professeur de Chimie au Val-de-Grâce en 1920 et plus tard pharmacien général.

Le premier travail de Breteau porte sur la résine de gaïac, un réactif qui, par son bleuissement, caractérise les agents d'oxydation et les catalyseurs d'oxydation. Le jeune aide-major montre la généralité des réactions qui provoquent cette coloration et comme conséquence, la prudence qu'il convient d'apporter dans les déductions qu'on en peut tirer. En collaboration avec Cazeneuve, il retire du sang de l'hématine pure et indique les précautions à prendre pour ne pas la décomposer au cours de sa préparation ; il reprend, avec lui également, l'étude de l'alcaloïde contenu dans les germes de la pomme de terre, et obtient pour la première fois, la solanine sous la forme d'un corps bien cristallisé, d'un point de fusion nettement supérieur à ceux des solanines impures isolées avant lui. Il en détermine la formule et précise les réactions colorées fournies par le corps pur.

Les recherches principales de Breteau se rapportent à l'hydrogénation du phénanthrène; il en a fait l'objet de sa thèse de doctorat. L'intérêt de ce travail résulte dans l'étude générale des procédés d'hydrogénation conçus et envisagés par lui, à propos de ce problème particulier de l'hydrogénation.

Il précise d'abord les conditions d'application du procédé catalytique de Sabatier et Senderens, à ce traitement du phénanthrène eu phase gazeuse, puis il substitue au nickel la mousse de palladium. Avec le noir de palladium ou le palladium précipité, il obtient les mêmes hydrogénations en phase liquide diluée. Enfin, la préparation des hydrures de phénanthrène est également réalisée par différents hydrogènes naissants : Hydrogène électrolytique, hydrogène dégagé par l'hypophosphite de sodium en présence du Ni ou du Pd, hydrogène du mélange zinc et acide chlorhydrique activé par la présence du palladium, hydrogène du mélange alcool et calcium. Ce dernier hydrogène naissant, dont le potentiel d'hydrogénation est supérieur à celui du sodium, ne me paraît avoir obtenu le succès qu'il mérite, car il doit, dans certains cas, permettre une hydrogénation plus avancée que l'élément alcalin.

Il convient d'indiquer aussi une méthode de dosage rapide du carbone et de l'hydrogène dans les matières organiques mise au point avec M. Leroux. Il réalise avec le gaz oxygène une véritable combustion vive du corps ou de ses produits de pyrogénation, en présence d'un fil de platine porté au rouge par un courant électrique. La durée de la combustion est, par suite, considérablement diminuée.

Pendant la guerre Breteau a recherché la présence de petites quantités de plomb dans les soudures et les étamages, il a montré la difficulté du dosage quantitatif et établi une méthode nouvelle pour le réaliser ; il a modifié la marche à suivre pour caractériser

dans les eaux les poisons minéraux et organiques, et fait d'intéressantes observations sur l'emploi des hypochlorites comme désinfectants, enfin il a montré que le cyanogène, provenant de la déflagration de l'amorce au fulminate était la cause des intoxications constatées lors des tirs à la mitrailleuse sous abri.

Breteau était membre de la Commission du Codex; je sais que sa compétence y était fort appréciée et qu'il a ainsi rendu des services signalés à la cause de la pharmacie.

Dans l'ordre des recherches pharmaceutiques, Breteau a indiqué des stabilisateurs du chloroforme avec un indicateur susceptible d'en manifester aussitôt une altération éventuelle, montré la décomposition d'un certain nombre de produits lors de la stérilisation à chaud et, contrairement au dire des pharmacopées de différents pays, reconnu la présence de l'eau d'hydratation dans le chlorhydrate de diacétylmorphine.

Breteau a continué la tradition de ces pharmaciens militaires qui, à toute époque, ont grandement honoré leur fonction en apportant d'importantes contributions à la chimie; il appartient à cette lignée de savants qui vont de Parmentier à Balland, en passant par Roussin auquel nous devons la classe la plus importante de colorants, celle des azoïques.

J'adresse, à sa famille, l'expression des sentiments attristés des membres de la Société Chimique.

Effet Raman et son application à la Chimie Minérale.

M. H. Volkringer, dans une conférence très applaudie, expose les grandes lignes de l'effet Raman et indique quelques applications qui en ont été faites dans le domaine de la Chimie Minérale.

SÉANCE DU 27 MAI 1932.

Présidence de M. Matignon, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société : MM. G. H. Cartledge, A. Tchakirian, Jean Courtois, René Dufour, Augusto Rouquette, Hercules Corti et Marcel Mathieu, présentés à la dernière séance.

M. Fourneau, au nom de M. Franc de Ferrières, présente à la Société chimique une *trousse à réaction* pour la détermination du p_H des terres (*Comptes-Rendus Académie d'Agriculture*, 1932, p. 503) comprenant :

Une cuiller à p_H de forme particulière en matière plastique blanche (Blasco) ;

Un réactif combiné, à base de rouge de méthyle, bleu de bromo-

thymol et rouge de crésol, permettant la détermination du p_H entre p_H4 et p_H9, précision à 0,5 près ;

Un second réactif ; rouge de phénol, donnant entre 6,4 et 8 le p_H à 0 2 près pour les terres voisines de la neutralité ;

2 échelles colorées, et une notice avec 3 graphiques.

Ces derniers représentent les zones optima des principales cultures, et l'évaluation des quantités de calcaire nécessaires pour corriger la réaction.

Cette trousse a été établie par le Service scientifique de la *Société commerciale des Potasses d'Alsace.*

Un pli cacheté de M. Avenet a été reçu le 27 mai 1932 et inscrit sous le n° 584.

Effet Raman et son rapport avec la Chimie organique.

M. M. Bourguel dans une conférence très intéressante et fort applaudie indique les services que les spectres Raman peuvent rendre aux chimistes organiciens dans l'analyse organique, qualitative et jusqu'à un certain point quantitative, des mélanges et les renseignements qu'ils fournissent sur la structure des composés.
Il termine en donnant des précisions sur l'outillage qui convient le mieux à de telles recherches.

Société chimique de France. — Section de Clermont-Ferrand.

Séance du 11 mars 1932.

Présidence de M. Fric, *Vice-président.*

Sur le phénoxypropine vrai

MM. L. Bert et E. Andor ont obtenu ce produit en chauffant de l'oxyde de phényle et de β-chlorallyle :

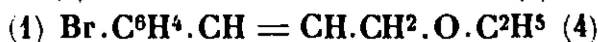
1° avec du sodium au sein de l'éther ou du toluène;
2° avec HOK et un alcool ROH quelconque;
3° avec HOK solide sous vide.

Les auteurs se proposent de poursuivre l'édification de la série nouvelle dont le phénoxypropine vrai constitue le premier terme.

Essais de préparation de magnésiens nouveaux.

M. L. Bert a cherché à faire entrer en combinaison avec le magnésium au sein de l'éther anhydre les dérivés halogénés suivants, obtenus par lui au cours de recherches antérieures :


(1) $Br.C^6H^4.CH^2.CH = CHCl$ (4)


(1) $Br.C^6H^4.CH = CH.CH^2.O.C^2H^5$ (4)


(1) $Br.C^6H^4.O.CH^2.CH = CHCl$ (4)

Ces essais ont échoué.

Sur l'aldéhyde parapseudobutylphénylacétique.

MM. L. Bert et A. Dufraigne ont préparé cet aldéhyde nouveau par hydrolyse de ses acétals méthylique et éthylique, obtenus en condensant le chlorure de parapseudobutylbenzylmagnésium avec les orthoformiates de méthyle et d'éthyle.

Le chlorure de parapseudobutylbenzylmagnésium, déjà signalé par l'un des auteurs (L. Bert, *C. R.*, t. **186**, p. 373, 1928), mais non encore décrit par lui, se prépare en appliquant au pseudobutylbenzène la méthode de synthèse des dérivés chlorométhyléniques cycliques de G. Blanc (ce *Bull.*, t. **33**, p. 317, 1923). Il constitue un liquide incolore, lacrymogène, bouillant à 112° sous 12 mm., pour lequel $d^{20} = 1,009$; $n_D^{20} = 1,522$.

Le magnésien correspondant se fait avec un rendement de 51 0/0. Sa décomposition par l'eau donne naissance au paraméthylpseudobutylbenzène, carbure nouveau à odeur agréable de *p*-cymène, pour lequel : Eb_{16} : 78° ; $d^{20} = 0,861$; $n_D^{20} = 1,494$.

L'aldéhyde parapseudobutylphénylacétique se présente sous la forme d'une huile incolore, à odeur fleurie très agréable. Eb_{12} : 135-138° ; $d^{23} = 0,961$; $n_D^{23} = 1,518$.

La semicarbazone forme des paillettes blanches fondant à 171° sur le bloc Maquenne.

Société chimique de France. — Section de Marseille

Séance du 17 mars 1932.

Présidence de M. Tian.

Sur la fusion des composés dissociables.

M. A. Tian montre que les propriétés particulières d'un point indifférent sont dues à la dissociation du composé qui correspond à un tel point.

La *fusion apparente* d'un composé dissociable à sa température de fusion est donc un phénomène complexe et est comparable à la *vaporisation apparente*, étudiée par l'auteur, que présentent les sels formés par union des acides et des bases volatils, surtout si ce sont des électrolytes faibles.

Une note paraîtra au *Bulletin*.

Vitesses et chaleurs de saponification des amides.

M. E. Calvet a mesuré les vitesses et les chaleurs de saponification des amides de la série aliphatique à chaîne normale, ainsi que celles des chloracétamides.

Vitesses de saponification. — Elles ont été évaluées à 17° et à 0° :

1° Les constantes de saponification k, par la soude, décroissent rapidement du premier terme au second et moins vite ensuite. Elles gardent la même valeur à partir du quatrième terme.

Pour la formamide $k_{17} = 4{,}45$; pour l'acétamide $k_{17} = 0{,}0692$; pour la propionamide $k_{17} = 0{,}0669$; pour la butyramide n, la valéramide n et la capronamide n, $k_{17} = 0{,}0237$;

2° Les constantes de vitesse de saponification des acétamides chlorées sont considérablement plus grandes que celle de l'acétamide.

Pour la trichloracétamide k_{17} est 16.000 fois plus grand; pour la dicbloracétamide k_{17} est 4.840 fois plus grand; pour la monochloracétamide k_{17} est 335 fois plus grand que pour l'acétamide;

3° Sans qu'il y ait proportionnalité exacte, on peut dire qu'une amide est d'autant plus vite saponifiée que l'acide correspondant est plus fort;

4° Le coefficient de température c de la constante de vitesse k diminue à mesure que k augmente : c est égal à 2,76 pour la butyramide; à 2,55 pour l'acétamide; à 1,952 pour la monochloracétamide; 1,698 pour la dichloracétamide et 1,67 pour la trichloracétamide.

Chaleurs de saponification. — Elles ont été mesurées *directement* au moyen du microcalorimètre à compensation par effets Peltier et Joule de M. A. Tian :

1° La chaleur de saponification Q décroît quand la constante de vitesse de saponification diminue;

2° Il existe entre $\log_{10} k_{17}$ et la chaleur de saponification Q (cal.-g.) la relation linéaire : $\log_{10} k_{17} = 0{,}001005\ (Q - 6{,}700)$;

3° Entre $\log_{10} c$ et Q on a aussi la relation linéaire : $\log_{10} c = 0{,}0000476\ (15.200 - Q)$.

Dosage du radium contenu dans des substances insolubles dans les acides.

M. Karl indique que :

Pour doser le radium dans un minerai primaire ou dans des combinaisons insolubles dans l'eau et dans les acides, il est nécessaire de préparer, par des réactions chimiques convenables, des solutions susceptibles de libérer l'émanation. Cette libération se fait sous l'influence d'un courant d'air, que l'on recueille dans des appareils de mesure appropriés.

Mais si la préparation de solutions de radium est aisée avec des minerais ou des sels solubles, elle demande des manipulations longues et délicates lorsqu'il s'agit de matières insolubles.

Ces manipulations peuvent être supprimées en utilisant des solutions de substances à doser dans des sels alcalins en fusion. De telles solutions sont obtenues en traitant :

A. Les minerais primaires du genre niobates d'uranium par un mélange convenable de sulfates alcalins (potassium — sodium — lithium) à point de fusion peu élévé.

B. Les sulfates alcalino-terreux par un mélange des chlorures des mêmes métaux alcalins.

Ces mélanges (eutectiques) dissolvent directement les matières à doser, ils peuvent être fondus dans des barboteurs en verre pyrex, et ils présentent une fluidité suffisante pour que l'émanation du radium soit complètement entraînée par le passage de quelques litres d'air.

Tautomérisation des bases de Schiff.

M. Turcan rapporte que :

Les théories ioniques laissent prévoir une tautomérisation des bases de Schiff du type $R.CH^2.CH{=}NR'$, la migration d'un hydrogène placé en α amenant le passage à la forme énamique $R.CH{=}CH.NHR'$.

Cette transposition, en accord avec l'existence d'une liaison éthylénique chez les produits de condensation des bases dérivées d'amines phénoliques (A. Eibner, *Lieb. Ann.*, 1901, t. **318**, p. 66), se trouve confirmée par l'hydrolyse anormale de leurs bromures, qui ne donne pas les produits normalement attendus (aldéhyde, acide bromhydrique et bromamine ou amine bromée dans le noyau), mais le bromhydrate de l'amine et l'aldéhyde α-bromée (A. Berg, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, t. **37**, p. 637; J. Turcan, *ibid.*, p. 981).

L'hydrolyse des bromures énamiques, qui respecte un des bromes d'addition, s'effectue suivant le même processus que chez les bromures possédant un carbone tertiaire en α. On s'explique ainsi la diversité apparente des modes de décomposition par l'eau des bromures de bases de Schiff.

M. Benet donne quelques indications sur la préparation d'un dérivé monobenzoylé de la résorcine.

Un mémoire détaillé paraitra au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 15 AVRIL 1932.

Présidence de M. Juillard, *président.*

Sur l'analyse et quelques propriétés des benzylcelluloses.

MM. Meunier et Gonfard ont établi, tout d'abord, une méthode d'analyse des benzylcelluloses consistant à les traiter à l'ébullition par l'anhydride acétique en présence de quelques gouttes d'acide

sulfurique. Après dilution, l'acétate de benzyle qui prend naissance est entraîné par la vapeur d'eau surchauffée, en même temps que l'acide acétique. On neutralise le liquide condensé très exactement et on saponifie par un volume connu de soude titrée. On dose l'excès de soude, ce qui permet de calculer le taux des groupements benzyles.

Ils ont étudié ensuite :

1° Les propriétés hygrométriques très peu accusées des benzylcelluloses brutes et des films;

2° Le gonflement remarquable des films dans les solutions aqueuses de phénol et d'aniline, ainsi que la loi d'absorption de ces deux substances;

3° La résistance des films aux alcalis et aux acides;

4° L'influence de la structure interne des collodions de benzylcellulose sur la détermination de la viscosité, ce qui les a conduits à vérifier, sur les collodions de benzylcellulose, les résultats obtenus par Duclaux et Hirata, d'une part, et Barthélemy, d'autre part, sur les collodions de nitro et d'acéto-cellulose;

5° Le mûrissement des collodions de benzylcellulose à température constante;

6° L'influence du taux d'alcool et de sa richesse en eau sur la viscosité des collodions de benzylcellulose dans les mélanges benzine-alcool.

Sur les dérivés acétyléniques.

MM. Grignard et Tchao, poursuivant leurs recherches sur les éthers bromhydriques des alcools primaires α-acétyléniques, $R-C\equiv C-CH^2Br$, ont constaté que ces composés ne réagissent pas, même par chauffage à 100°, avec l'organomagnésien acétylénique $R-C\equiv C-MgBr$. Par contre avec les dérivés sodés acétyléniques, ils ont obtenu des hydrocarbures β-diacétyléniques :

a) diheptynylméthane; Eb_6 : 134; $d_4^{18} = 0{,}870$;

b) dioctynylméthane; Eb_6 : 150-155°; $d_4^{21} = 0{,}910$;

c) diundécynylméthane; F. 25°.

Si l'on essaie de préparer les organomagnésiens de ces éthers bromhydriques on observe une duplication des restes hydrocarbonés avec formation d'hydrocarbures γ-diacétyléniques.

Hydrogénation catalytique des aldéhydes α-alcoylcinnamiques.

M. R. Michelet a soumis quelques aldéhydes α-alcoylcinnamiques à l'hydrogénation catalytique sur le nickel, à 200-240°, soit à la pression ordinaire, soit sous pression réduite. Il obtient ainsi l'alcool et l'hydrocarbure saturés correspondants, et, dans quelques cas, l'aldéhyde saturé; parmi les composés réduits il cite les aldéhydes α-méthyl-, α-éthyl-, α-isopropyl- et α-amylcinnamiques. ainsi que l'α-éthyl-, l'α-isopropyl- et l'α-amylfurfuracroléines, et il décrit les corps obtenus :

Alcool α-méthyl-β-phénylpropylique : $Eb_{2,75}$: 93°; $D_{15}^{20,8} = 0,986$; $n_D^{18,8} = 1,525$;

Alcool α-éthyl-β-phénylpropylique : $D_4^{13,5} = 0,972$; $n_D^{13,5} = 1,5201$;

Acétate, $Eb_{2,75}$: 110-111° ;

Aldéhyde-α-éthyl-β-phénylpropylique : $Eb_{2,25}$: 87° ; $D_4^{21} = 0,979$; $n_D^{21} = 1,5205$.

Alcool α-amyl-β-phénylpropylique : $Eb_{2,5}$: 125° ; $D_{20} = 0,947$;

α-Ethyl-β-phénylpropane : Eb_{737} : 186° ; $D_{15}^{20} = 0,862$;

α-Amyl-β-phénylpropane : Eb_{749} : 243° ; $D_{15}^{17} = 0,851$;

α-Isopropyl-β-phénylpropane : Eb_{748} : 201°; $D_4^{19} = 0,864$.

Recherches histospectrographiques.

MM. A. Policard et A. Morel ont appliqué leurs techniques spectrographiques de microanalyse précédemment décrites (ce *Bull.*, p. 346), à la recherche, dans des coupes histologiques, de certains éléments faisant partie de combinaisons organiques. A cet effet, ils ont augmenté l'énergie destructrice de l'étincelle et son effet calorifique jusqu'à la réalisation d'une combustion totale, avec flamme, du territoire histologique visé. Sans autre modification de l'appareillage, il leur a suffi pour cela, de rapprocher la distance entre le fil amenant le courant de haute fréquence et la coupe histologique placée, c'est là un point importaut de leur technique, sur une lame métallique, mise à la terre. Ils peuvent ainsi réaliser successivement sur un même point de la coupe en la soumettant à une première étincelle de quelques millimètres de longueur, la détection des éléments, dont la liaison avec les substances organiques est faible, puis à une seconde étincelle plus courte et pour cela beaucoup plus chaude, celle des éléments plus solidement liés. C'est ainsi qu'avec la première de ces étincelles, ils décèlent dans un foie, présentant des dépôts de sidérine formée d'oxyde de fer, la présence de cet élément ; et, avec la seconde, le fer de l'hémoglobine, lequel dans le sang lui-même ne se révèle que si l'on fait usage de l'étincelle courte très chaude.

De plus, avec cette dernière, la luminosité est assez forte pour que le temps de pose soit réduit à quelques secondes, ce qui est un avantage au point de vue de la précision des localisations.

Bien que ce résultat puisse être obtenu avec un petit générateur de haute fréquence à trembleur, un générateur de haute fréquence par éclateur à barreaux de tungstène (Beaudoin, constructeur à Paris) dont un des conducteurs est relié au fil métallique, surmontant la coupe, et l'autre à la lame métallique sur laquelle elle est déposée, permet un réglage plus étendu des qualités calorifiques et du pouvoir dissociant des étincelles.

SÉANCE DU 20 MAI 1932.

Présidence de M. JUILLARD, *président.*

Forme des courbes de solubilité des acides benzoïques substitués.

M. CHAPAS, au cours de ses recherches sur l'influence de l'isomérie sur la solubilité (*Thèse,* Paris 1932), a vérifié expérimentalement l'équation différentielle de la courbe des solutions saturées idéales, proposée d'abord par M. Le Chatelier : $\frac{d \log N}{d T} = \frac{L}{RT^2}$.

Cette vérification comportait les déterminations de la solubilité (N) et de la chaleur limite de dissolution L. A première vue, l'équation théorique se vérifie très mal, avec le système : acide benzoïque + toluène. Mais si l'on évalue, par cryoscopie dans le *p*-xylène, la masse moléculaire de l'acide benzoïque ou de ses dérivés de substitution $C^6H^4(X)(CO^2H)$ ($X = CH^3$, OH, etc.), on obtient constamment des nombres doubles de la masse moléculaire calculée sur la formule habituelle. Ainsi ces acides se trouvent, dans un solvant benzénique, en majeure partie, à l'état de molécules doubles.

D'après ces résultats, on doit modifier les valeurs de la concentration moléculaire N pour la rapporter aux molécules dissoutes $(C^6H^5CO^2H)^2$. La chaleur de dissolution L calculée à partir de l'équation se rapproche alors de cette grandeur mesurée, en tenant compte ici de la masse moléculaire fournie par la cryoscopie. Aux environs du point de fusion de l'acide benzoïque, la chaleur de dissolution déduite de l'équation diffère de moins de 3 0/0 de la chaleur de fusion de l'acide benzoïque donnée par l'expérience. On en conclut que les solutions toluéniques d'acide benzoïque s'écartent peu de la solution idéale et, en raison de l'analogie des courbes de solubilité des acides benzoïques substitués dans les solvants benzéniques, cette conclusion peut être étendue aux systèmes correspondants.

Sur la décomposition en températures croissantes des complexes métalliques ammoniés et hydratés.

MM. M. AUMÉRAS et A. TAMISIER exposent ce qui suit :

Au cours de travaux antérieurs, M. Auméras a montré que la méthode de déshydratation en températures croissantes, soit par utilisation de la balance de Guichard, soit par une technique personnelle appropriée, était susceptible de fournir d'intéressants renseignements sur la constitution des sels simples hydratés ou des complexes métalliques contenant un seul élément volatil, l'eau.

Dans le but d'étendre le domaine d'application de la méthode, les auteurs ont étudié récemment les *pertes de poids* en températures croissantes des complexes métalliques contenant, comme éléments volatils, à la fois de l'eau et de l'ammoniac.

L'étude des variations de poids des sulfates hydratés de cadmium et de cuivre tétrammines réalisée par la technique de Guichard, leur a permis de déterminer les domaines de *stabilité thermique* des différents composés obtenus par une élévation régulière de la température. L'analyse fixait ensuite, dans chacune de ces zones, la composition du solide en équilibre.

Il résulte de ces recherches, qui font l'objet d'une note aux *Comptes Rendus*, que la méthode de Guichard, utilisée sans précautions particulières en ce qui concerne la pression de l'ammoniac et l'humidité de l'air ambiant, conduit à l'obtention de paliers correspondant à divers composés amminés. La comparaison des courbes obtenues montre que les différents complexes cupriques sont thermiquement plus stables que les composés cadmiques correspondants. Ce fait est en parfait accord avec ce que l'on sait de la stabilité de ces combinaisons en solution aqueuse.

On constate, en outre, que le départ de l'eau s'effectue plus facilement que celui de l'ammoniac. Ce phénomène est général dans la chimie des complexes ; la mobilité de l'eau est plus grande que celle de l'ammoniac.

Société Chimique de France. Section de Strasbourg-Mulhouse.

SÉANCE DU 30 AVRIL 1932.

Présidence de M. M. NICLOUX, *président.*

Influence de certains ions sur la fluorescence du nitrate d'uranyle. Applications analytiques.

MM. VOLMAR et MATHIS ont appliqué les résultats auxquels ils sont parvenus au cours de leur étude de l'influence toxique de divers ions sur la fluorescence du nitrate d'uranyle (*Bull. Soc. Chim.*, séance du 5 mars 1932) à un certain nombre de problèmes analytiques :

1° *Recherches qualitatives* : Détermination de la pureté d'un sel inactif, diagnose d'impuretés actives. C'est ainsi qu'ils ont caractérisé la présence de traces d'anhydride arsénieux dans l'arséniate de sodium, le cacodylate, l'arrhénal et en général dans tous les médicaments arsenicaux organiques, la présence d'acides halogénés libres dans le chloroforme, le bromoforme, l'iodoforme, etc...

2° *Recherches quantitatives* : Détermination du titre d'un sel actif. Ce titrage peut s'effectuer même en présence d'un autre sel moins actif, à la condition d'opérer à une dilution convenable : dosage d'un iodure en présence de chlorures ou de bromures, d'un bromure en présence de chlorures. Il suffit de faire une solution de titre connu de la substance à essayer, de déterminer le nombre de gouttes nécessaires pour supprimer la fluorescence de 10 cm^3 de réactif uranique, puis de se rapporter à la courbe correspondante qui donne directement la teneur exacte de la solution en sel actif. La précision est de l'ordre d'une fraction faible de milligramme.

Influence de l'association des molécules sur la viscosité.

MM. G. Hugel et Tcherkezoff ont préparé une série de cétones chimiquement pures, dont on a déterminé les viscosités absolues en fonction de la température.

La symétrie de la molécule diminue la viscosité; la ramification l'augmente.

La courbe de viscosité est d'autant meilleure que la viscosité est faible à égal poids moléculaire.

Si l'on fait un graphique en portant en abscisses les poids moléculaires, en ordonnées les logarithmes de la viscosité absolue à 20°, d'après Dunstan et Thole, on obtient deux droites parallèles, comprenant l'une la méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone, la méthylbutylcétone, la méthylhexylcétone et la méthylnonylcétone et l'autre : l'acétone, la diéthylcétone, la dipropylcétone.

Pour une augmentation du poids moléculaire correspondant à $>CH^2$, on constate dans ces deux séries une égale augmentation de la viscosité, confirmant ainsi les résultats de Dunstan.

L'association des molécules n'intervient donc pratiquement pas dans la viscosité des séries homologues.

Comme les cétones sont associées en solution (voir K. L. Wolf, *Zeit. phys. chem.* (B) t. **3**, p. 137 ; 1929) il faut en conclure que les différentes cétones étudiées sont associées sensiblement de la même manière à l'état pur.

Remarques sur l'étude des hydrates salins par décomposition pyrogénée dans le vide.

M. L. Hackspill expose ce qui suit :

L'étude de la décomposition pyrogénée des hydrates salins faite à l'air et par pesées discontinues est longue et fournit rarement des résultats intéressants.

Le procédé préconisé par Hackspill et Stempfel et utilisé par Rollet, Andrès, Winterer, Kieffer, Lauffenburger, etc., consiste à opérer dans le vide en enregistrant la pression, qui doit être toujours très faible, de la vapeur d'eau mise en liberté en fonction de la température.

Les courbes obtenues donnent en particulier les indications suivantes :

1° En commençant l'expérience au-dessous de 0° on peut distinguer l'eau de cristallisation de l'eau d'occlusion ou d'adsorption;

2° On observe, dans quelques cas seulement, le passage d'un hydrate à un autre et peut alors déterminer les formules de ces composés ;

3° La décomposition d'hydrates définis cristallins étant le plus souvent très rapide à partir d'une certaine température, cette température peut servir à identifier un composé déterminé. (Exemple : Diaspore artificiel d'Ipatieff).

De nombreuses courbes confirment les assertions précédentes. Il

y en a d'autres qui ne sont pas toujours faciles à interpréter, mais n'est-ce pas également le cas pour l'analyse thermique.

On a prétendu que lorsque la courbe d'échauffement n'est pas une droite, les résultats sont faussés de ce fait. Il n'en est rien pourvu que l'élévation de température soit lente et régulière. Du reste rien de plus simple que d'obtenir un échauffement rectilign, par exemple à l'aide d'une résistance liquide remplie au moyeu d'un vase de Mariotte.

Enfin, deux courbes obtenues respectivement en 2 h. 30 et 10 h. sont identiques, une troisième obtenue en 20 minutes est légèrement déformée.

Sur l'équilibre d'hydrogénation du naphtalène.

M. A. Maillard a appliqué à cet équilibre la loi d'action de masses et la formule isochore de Van'tHoff. L'application de la loi d'action de masses est satisfaisante aux températures comprises entre 100° et 180°, la constante d'équilibre est aussi bonne que dans nombre de cas connus dont l'étude expérimentale est moins délicate. La formule isochore s'applique entre 140° et 180°, moins bien aux températures inférieures. Pour cette raison et à cause de l'allure des courbes d'équilibre aux différentes températures, l'auteur s'appuyant uniquement sur les résultats tous concordants de ses essais, donne la loi de la variation de la tension de déshydrogénation de la tétraline ; il arrive au résultat suivant : $\log p_{H^2} = 5,62 - 1560/T$, p étant la tension de déshydrogénation et T la température absolue. Au moyen de cette relation l'auteur explique de façon logique les insuccès auxquels se sont heurtés les auteurs ayant étudié la question antérieurement, savoir : avec un courant d'hydrogène sous pression atmosphérique on n'a pas pu hydrogéner le naphtalène au-dessus de 200° et on n'a pas pu déshydrogéner la tétraline au-dessous de 300°.

Action du trichlorure de bore sur l'hydrogène arsénié.

M. Arthur Stieber communique ce qui suit :

L'hydrogène arsénié gazeux bien sec semble sans action sur le trichlorure de bore à la température ordinaire. Mais si l'on fait arriver les deux gaz dans une enceinte refroidie aux environs de — 80°, on voit se déposer un corps solide blanc. Ce corps quand la température s'élève se colore en brun avec libération d'arsenic.

Le composé solide obtenu correspond très sensiblement à la formule AsH^3, BCl^3 comme l'ont montré de nombreuses analyses.

Ce corps cristallise en prismes. Il se décompose avant de fondre, déjà vers la température de — 40°, en hydrogène arsénié et chlorure de bore. Abandonné en tube scellé à la température ambiante, il laisse déposer de l'arsenic miroitant. Avec l'eau, la combinaison est détruite avec formation d'acide borique, d'acide chlorhydrique et d'hydrogène arsénié, en même temps il se dépose de petites quantités d'arsenic.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux..

SÉANCE DU 19 MAI 1932.

Présidence de M. DUPONT, *président.*

Les spectres Raman de quelques oxydes terpéniques.

M. DUPONT, en son nom et en celui de M. J. LÉVY, présente les résultats d'une étude sur la préparation et sur les spectres Raman de quelques oxydes internes terpéniques, le cinéol 1.8, le cinéol 1.4, et le pinol.

Le cinéol 1.8 (eucalyptol) a été extrait de l'eucalyptol du commerce, par l'intermédiaire de sa combinaison avec l'acide phosphorique.

Le cinéol 1.4 a été retiré, soit du terpinolène industriel, qui en contient jusqu'à 75 0/0, soit des produits de la déshydratation de la terpine, à l'aide de l'acide oxalique aqueux (33 0/0) ou de l'acide oxalique sec (11 0/0), en utilisant sa combinaison aisée avec l'acide ferrocyanhydrique. Cette combinaison s'obtient directement et très rapidement, par agitation de l'essence avec le mélange d'une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium et d'acide chlorhydrique, en proportions calculées. Elle s'extrait par essorage et est puriliée à la presse. On régénère aisément le cinéol 1.4 de cette combinaison, par l'action d'un alcali.

Le *pinol* a été obtenu, soit par l'action du nitrite d'éthyle et de l'acide chlorhydrique sur le pinène, soit par l'action de la potasse alcoolique sur le dibromure de l'α-terpinéol; il a été lui aussi extrait du mélange terpénique, grâce à sa combinaison avec l'acide ferrocyanhydrique.

Les spectres obtenus, et leur interprétation, paraîtront dans un prochain mémoire.

Sur la transposition allylique.

M. KIRRMANN expose de nouvelles recherches faites en collaboration avec M. Paccaud sur la transposition des propylènes dihalogénés. Il en résulte que :

1° Les réactions observées par différents auteurs sur les halogénures d'allyle β-chlorés ne sont normales que d'une façon fortuite. En effet, le dichlorure d'acrylidène $CH^2=CH-CHCl^2$ conduit toujours aux mêmes composés. L'acétate de sodium donne la même acétine (Eb$_{18}$: 56°; $d_{19} = 1,147$; $n_{19} = 1,449$), l'éthylate donne l'éther (Eb. : 126-127°; $d_{16} = 1,018$; $n_{16} = 1,438$), le phénate donne l'oxyde obtenu récemment par Bert et Andor;

2° La vitesse de réaction dans le cas du chlorure d'acrylidène est beaucoup plus faible et il se forme bien plus de goudrons;

3° L'entrée en réaction de l'halogène entraîne obligatoirement une

activation de la double liaison. En effet, même l'halogène le plus mobile, l'iode, donne par $CHCl=CH-CH^2I + C^3H^7MgBr$ à — 10° les réactions très complexes observées antérieurement avec les chlorures (*Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. **47**, p. 834).

4° Le dichlorure obtenu par l'aldéhyde crotonique et Cl^5P (Kékulé) est également anormal.

Sur l'introduction des halogènes dans les molécules organiques.

M. R. Truchet expose les résultats suivants :

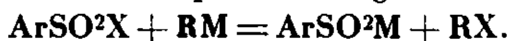
Les sulfonylhalogénures, $ArSO^2X$, ($X = F$. Cl, Br ou I) peuvent réagir sur les dérivés métalliques, RM (M métal, ou groupement positif monovalent) de deux façons différentes :

A) Comme les chlorures d'acides carboxylés :



$$ArSO^2X + R\,M = ArSO^2R + MX.$$

B) En remplaçant le métal par un halogène :



$$ArSO^2X + RM = ArSO^2M + RX.$$

Le mode d'action A se produit avec les dérivés où le métal est uni à un atome d'oxygène (alcoolates, phénolates) ou à un atome d'azote (amides, amines). Le mode B se produit avec les dérivés où le métal est lié à un atome de carbone. Dans le cas où cet atome fait partie d'un noyau benzénique, les deux réactions A et B se produisent simultanément.

L'auteur cite des exemples empruntés soit à la littérature, soit à des expériences personnelles. En particulier les acétyléniques sodés donnent avec les sulfonylchlorures, des acétyléniques α-chlorés avec des rendements de 50 à 65 0/0, sans trace de diacétyléniques.

Les sulfonylfluorures donnent, avec le phénylacétylène sodé du diphényldiacétylène, probablement par réaction de l'acétylénique fluoré, sur l'excès de dérivé sodé, mais diverses tentatives faites pour isoler le dérivé fluoré ont échoué.

L'action des sulfonylhalogénures permet donc d'introduire un halogène dans une molécule organique, à la place d'un métal ou d'un groupement positif, tel que MgBr. La réaction présente de l'intérêt, parce qu'elle permet de préparer certains corps que l'on ne savait pas obtenir et de remplacer un halogène par un autre de poids moléculaire moins élevé (bromure $\xrightarrow[Mg]{}$ magnésien $\xrightarrow[C^6H^5SO^2Cl]{}$ chlorure).

Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin.*

Les raies Raman de l'ion NH^4 (1).

M. A. Kastler a étudié l'effet Ramau des poudres cristallines FNH^4, $ClNH^4$, $BrNH^4$ et INH^4. En utilisant l'excitation par la raie

(1) $ClNH^4$ crist. a été étudié par Schaeffer-Matossi-Aderhold, qui ont trouvé $\Delta\nu = 3040$ et 3092 (*Kohlrausch*, Smekal-Raman Effekt, p. 340).

Hg 4046 Å et en supprimant le fond continu de l'arc au mercure dans la région 4400 à 5000 Å par des écrans appropriés, il a trouvé les raies suivantes (en nombre d'onde, unité cm^{-1}) :

FNH^4	(*a*) vers 2830 M	(*b*) vers 3070 M	(*c*)
$ClNH^4$	(*a*) vers 2820 f	(*b*) 3050 ± 10 F	(*c*) 3150 ± 6 M
$BrNH^4$	(*a*) vers 2810 f	(*b*) 3030 ± 10 F	(*c*) 3130 ± 6 M
INH^4	—	—	—

(M = intensité moyenne, F = forte, *f* = faible). La précision des mesures est de ± 5 cm^{-1}.

Les raies sont larges et diffuses. La largeur des raies *b* atteint environ 20 cm^{-1}. L'absence des raies chez INH^4 paraît due à un léger jaunissement du sel sous l'influence de la lumière.

Comme ClK et ClNa ne donnent pas de raies dans cette région, on peut considérer ce groupe de 3 raies comme caractéristique de l'ion (NH^4) et lié à des vibrations internes de ce radical.

Leurs fréquences dépendent un peu de l'anion associé ; elles décroissent régulièrement de FNH^4 à $BrNH^4$. Les rapports d'intensité des 3 raies semblables chez $BrNH^4$ et $ClNH^4$, sont différents chez FNH^4.

Il est intéressant de comparer ces fréquences à celles de :

NH^3 (liq.) :	3210 F	3310 F	3380 F
et de CH^4 (gaz) :	2915 F	3022 M	3072 f

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 62. — Principes de la préparation et de la purification de sels par la méthode d'échange de bases; par M. G. AUSTERWEIL (1).

(16.12.1931.)

La qualité que possèdent certains alumino-hydro-silicates (zéolithes, glauconies) d'échanger des ions alcalins ou alcalino-terreux, qu'ils contiennent, contre des ions alcalins ou alcalino-terreux d'une solution diluée qui les mouille, et réciproquement, a été démontrée vers le milieu du siècle dernier par l'Anglais J. T. Way, et appliquée depuis, industriellement, pendant une vingtaine d'années, pour l'épuration (détartrage) des eaux industrielles.

Mais cette qualité des silico-aluminates n'est pas limitée aux solutions diluées pour lesquelles elle est employée actuellement. Comme nous avons pu le démontrer récemment, au cours de recherches effectuées pour essayer l'échange de bases entre une glauconie potassée et du cyanure de sodium en solution, cette qua-

(1) *C. R.*, 1931, t. 193, p. 1013.

lité d'échanger des bases est, dans certaines limites, indépendante de la concentration de la solution mouillante contenant les ions à échanger. Elle n'est pas limitée non plus aux ions alcalins ou alcalino-terreux ; les ions des métaux lourds, Cu, Ni, Co, Fe Al, Pb, Ag, etc., échangent aussi leurs places (2), (3), (4).

On peut utiliser cette propriété des zéolithes et autres alumino-hydro-silicates analogues pour préparer des sels plus ou moins purs, et pour purifier des sels contenant une ou plusieurs impuretés. On a pu démontrer qu'un sel en solution, contenant l'un des ions à échanger, peut être transformé, s'il est mis en contact avec un excédent assez considérable de zéolithe contenant l'autre ion à échanger, et ce, jusqu'à des limites très avancées, calculables d'avance.

L'indépendance de ce phénomène de l'échange des bases, de la concentration des solutions, a été démontrée de la façon suivante :

On détermine d'abord, une fois pour toutes, le maximum des ions mobiles, remplaçables, que peut contenir une zéolithe. Pour cela, on la triture à plusieurs reprises avec des solutions renouvelées d'un sel contenant en quantités connues l'ion à fixer sur ces alumino-bydro-silicates et qui doit remplacer celui (même inconnu) déjà présent dans ces corps, et ceci, jusqu'à ce que, après l'essorage du dernier liquide triturant, la teneur connue en ions restés en solution ne change pas entre le moment d'avant le contact du liquide avec la zéolithe et le moment après trituration. Si l'on réunit, après les triturations, tous les liquides ayant servi à traiter les zéolithes, et si l'on y dose maintenant la totalité de l'ion qu'il contient, la différence entre la teneur ainsi obtenue et la teneur du liquide avant les triturations donnera la quantité de l'ion absorbé par la zéolithe. En prenant pour saturer, des sels de potassium, une glauconie (sable vert) ordinaire fixera un peu moins de 1 0/0 de son poids en potassium.

Si l'on traite maintenant une quantité aliquote d'une zéolithe ainsi potassée à saturation, par une solution contenant une quantité équivalente d'un sel de calcium, un équivalent-gramme de calcium déplacera *toujours*, sur la même zéolithe, 0,42 g. — équivalent de potassium, *indépendamment de la concentration du liquide* et ce, jusqu'à des concentrations 3*n* et plus. Ce chiffre, qui est toujours constant pour la même paire d'ions et la même zéolithe, pourrait être appelé *coefficient d'échange*; il doit, d'après ce qui précède, être fonction du quotient des solubilités des zéolithes chaulées et des zéolithes potassées.

Le degré de saturation possible des zéolithes dépend de la teneur de ces dernières en silice, jusqu'à un certain maximum Mattson (5). La silice pure n'échange pas de bases. Le phénomène de l'échange de bases ne semble pas être, contrairement à l'opinion de Wiegner (6), un phénomène colloïdal. En effet, la quantité totale d'un

(2) GÜNTHER-SCHULZE, *Zeit. Elektroch.*, 1919, t. 25, p. 330.
(3) KAPPEN et RUNG, *Ztschr. Pfl. Düng.*, 1927, t. 48, p. 344 et suiv.
(4) B. A. ADAMS, *Water Water-Engineering*, 1930.
(5) MATTSON, *Soil. Sci.*, 1928, p. 289.
(6) WIEGNER, *J. Soc. Chem. Ind.*, T. 1931, p. 65 et suiv.

ion fixable sur une zéolithe déterminée est *directement proportionnelle à la surface des grains* (7), jusqu'à une limite de saturation qui dépend de la composition de la zéolithe (teneur en silice). Si c'était un phénomène d'absorption ou colloïdal, cette quantité serait proportionnelle à la surface des pores ou aux constantes des micelles, ce qui n'est pas le cas.

Cette proportionnalité de la quantité totale d'un ion fixable sur une zéolithe à la surface des grains a pu être démontrée de la façon suivante :

On a préparé des glauconies (sables verts, zéolithes naturelles) à grandeurs de grains différents, en les tamisant au travers de tamis à différents nombres de mailles. On a pris le refus de chaque tamis, en considérant que le grain refusé avait juste un diamètre *ds* plus grand que la maille du tamis. On a alors saturé à part chaque glauconie classée ainsi d'après la grandeur des grains, et admettant par approximation que ces grains aient la forme d'une boule du diamètre maximum de la maille à travers quoi elle a passée, on a pu voir que le K total absorbé est proportionnel à la surface. Le tableau suivant et le graphique (*fig.* 1) indiquent que jusqu'à une

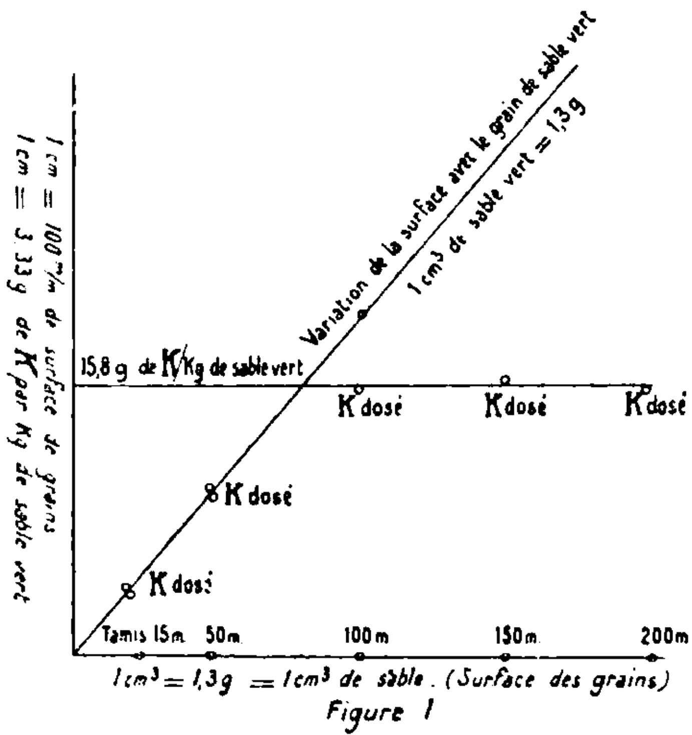


Figure 1

teneur de 1,6 0/0 en K, la quantité d'ions mobiles d'une zéolithe est inversement proportionnelle à la grandeur et proportionnelle à la surface des grains, mais dès que la grandeur des grains ne dépasse pas celle d'un grain traversant le tamis de 80, nous verrons que la teneur en K de la masse totale reste constante ; la zéolithe est saturée. L'ion mobile est donc fixé sous forme d'une couche extérieure sur les grains de zéolithe (8).

(7) Austin R. MARTIN, *J. Soc. Chem. Ind.*, T. p. 290 et suiv.

(8) Austin R. MARTIN, *loc. cit.*, confirme cette façon de voir pour la glauconie seulement.

Nombre de mailles	Diamètre du grain en mm.	Surface du grain en mm²	Nombre de grains au cm³	Surface totale de la zéolithe par cm³	K en gr. par kg. de zéolithe	Rapport S/K	
25	1	3,14	1.000	31,4	5,15	5,09	Rapport constant
50	1/2	0,785	8.000	60,8	10,21	5,96	
100	1/4	0,197	64.000	1.215	15,6	K constant	
150	1/6	0,880	216.000	1.900	15 8		
200	1/8	0,049	512.000	2.560	15,7		

A l'aide de ce qui précède, nous pourrons déterminer la *marche de la réaction de l'échange des bases dans la solution*, ce qui permettra d'expliquer la méthode de préparation et de purification de sels par ce procédé.

Prenons par exemple l'échange des ions Ca d'une solution par des ions K. Puisque, comme nous l'avons vu plus haut 1 équiv.-gr. de K fixé sur la zéolithe ne réagit qu'avec 0,42 équiv.-gr. de Ca en solution sous forme de sel ionisé, il est évident qu'il faut un excès de K pour transformer la totalité de Ca en solution; en connaissant cet excès de K, nous connaîtrons la quantité de zéolithe nécessaire pour transformer une solution de sel de Ca en une solution équivalente de sel de K pur, puisque c'est la zéolithe qui contient, à titre connu, la totalité du K nécessaire pour cette transformation.

Si l'on fait réagir 1 équivalent-gr. d'un sel de Ca en solution aqueuse sur une quantité de zéolithe (grains de 80 et plus) contenant également 1 équivalent-gr. de K, il y aura, comme nous l'avons dit plus haut, 0,42 équivalent-gr. de K qui entrera en solution, et la quantité équivalente de Ca sera fixée par la zéolithe. Appelons la quantité de K entré en solution : a (coefficient d'échange), nous aurons, à la fin de cette réaction, d'ailleurs très rapide, a équivalent-gr. de K solubilisé et $(1-a)$ équivalent gr. de K resté fixé sur la zéolithe. Il nous restera également $(1-a)$ équiv.-gr. de Ca en solution. Si nous voulons transformer tout notre liquide en une solution (presque) pure d'un sel de K, il faudra le traiter successivement avec plusieurs doses de zéolithe potassée, contenant chacune 1 équiv.-gr. de K. Si nous le traitons avec une deuxième dose d'une pareille zéolithe, il peut se passer deux choses :

1° Ou bien le liquide prendra de nouveau une deuxième dose de 0,42 (a) équiv. gr. de K sur la zéolithe et la teneur du liquide serait alors de $a+a=2a=0,84$ équiv.-gr. de K.

2° Ou bien il ne prendra que la quote-part correspondant à sa teneur en Ca ; comme, avant ce deuxième traitement, la teneur en Ca du liquide était de $(1-a)$ équiv.-gr., le deuxième lot de zéolithe à teneur a de potasse devrait lui enlever $a(1-a)$ équiv.-gr. de Ca et la teneur du liquide serait, dans ce cas, $a+a(1-a)$ équiv.-gr. de K.

L'expérience nous a démontré qu'effectivement c'est le deuxième cas qui se produit; en effet, on trouve, après deux traitements du même liquide, *0,66* équiv.-gr. de K en solution lors du dosage; or, $a=0,42$; $1-a=0,58$; $a(1-a)=0,25$ et $a+a(1-a)=0,42+0,25=0,67$ (*fig.* 2).

Pour saturer plus loin ce liquide en K on le triturera avec un troisième lot de zéolithe contenant 1 équiv.-gr. de K et, comme il contenait avant cette troisième trituration $1-(a+a(1-a) = 1-2a+a^2$ équiv.-gr. de Ca, c'est-à-dire 1 — 0,67 = 0,33 équiv.-gr. de Ca, il contiendra, après cette trituration, cette quantité de 0,33 multipliée par a (c'est-à-dire multipliée par le coefficient d'échange : 0,42) en plus ; c'est-à dire : $a+a(1-a)+a(1-2a+a^2)$, ou bien en chiffres : 0,67 + 0,42 × 0,33 = 0,67 + 0,14 = 0,81 équiv.-gr. de K en solution, 0,14 équiv.-gr. de K étant le gain de la solution en K après la troisième trituration avec un lot de zéolithe égal aux deux premiers lots triturants ; on a bien trouvé à l'analyse du liquide, pour 0,81 équiv.-gr. de K ainsi calculés, 0,808 équiv.-gr. de K, ce qui est une fort bonne correspondance. La théorie ci-dessus énoncée semble donc être corroborée par les chiffres de l'expérience, de sorte que le passage d'une solution d'un sel de Ca contenant 1 équiv.-gr de cet ion au travers de plusieurs lots égaux successifs de zéolithe contenant chacun 1 équiv.-gr. de K interchangeable aura comme résultat l'échange des ions d'après le tableau suivant :

Nombre de lots de zéolithe contenant chacun 1 gr.-équiv. de K échangeable	Teneur en K de la solution après passage du lot de zéolithe		Teneur en Ca résiduaire de la solution, après passage du lot de zéolithe	
	Calc. en gr.-équiv.	Trouvé	Calc. en gr.-équiv.	Trouvé
1er lot	$a = 0{,}42$	0,42	$(1-a) = 0{,}58$	0,58
2e lot	$a + a(1-a) = 2a - a^2 = 0{,}664$	0,66	$1-(2a-a^2) = (1-a)^2 = 0{,}335$	0,34
3e lot	$2a - a^2 + a(1-2a+a^2) = a(1-a)^2 + a(1-a) + a = 3a - 3a^2 + a^3 = 0{,}811$	0,808	$1-(3a-3a^2+a^3) - (1-a)^3 = 0{,}19$	0,185
⋮			⋮	
n^e lot	$a(1+(1-a)+(1-a)^2+(1-a)^3+(1-a)^4+\dots+(1-a)^n) = 1$		$(1-a)^n$	

Ce qui veut dire que si l'on traite une solution contenant 1 équiv.-gr. de Ca successivement par plusieurs lots égaux de zéolihtes contenant chacun 1 équiv.-gr. de K et que le coefficient d'échange est a, après chaque traitement, le liquide contiendra a fois plus que K que précédemment et $(1-a)$ fois moins que Ca. Cette loi régit en général tous les échanges de bases, la correspondance entre les chiffres calculés et trouvés ayant été vériliée pour une série d'autres paires d'ions.

Nous voyons donc que la somme totale des fractions des équiv.-gr. de K en solution aux lieu et place des fractions d'équiv.-gr. de Ca restés fixés sur la zéolithe est indiquée par la somme de la série :

$$S = a(i + (1-a) + (1-a)^2 + (1-a)^3 + (1-a)^4 + \dots + (1-a)^n) = 1$$

et que cette somme est égale à 1, c'est-à-dire à l'unité de l'équiv.-gr.

Dans cette série, a est le coefficient d'échange et n indique le nombre de lots de zéolithe contenant chacun 1 équiv.-gr. de K

qui est nécessaire pour transformer intégralement 1 équiv.-gr. de Ca dissous en une solution analogue d'un équiv.-gr. de K. Ce nombre est, d'après la formule, infini, c'est-à-dire que, théoriquement, il faut un nombre infini de lots ou une quantité infinie de zéolithe pour transformer intégralement une solution d'un sel de Ca en une solution *pure* de sel de K (9). Mais, comme nous avons vu que la majeure partie de cette réaction d'échange d'ions se faisait à l'aide des premiers lots de zéolithe, c'est-à-dire dans les premiers membres de cette série (puisqu'après passage du troisième lot de zéolithe il y avait déjà plus de 80 0/0 de la solution transformée), nous pouvons essayer de limiter l'échange des ions à 95 0/0, c'est-à-dire calculer n pour une série dont le résultat total de transformation est de 0,95 équiv.-gr.; pratiquement nous trouvons : $n = 5,8$, c'est-à-dire qu'il faut 5,8 lots de zéolithe contenant chacun 1 équiv.-gr. de K pour transformer à 95 0/0 une solution d'un équiv.-gr. d'un sel de Ca en solution analogue de sel de K; en d'autres mots : si nous passons une solution contenant *un* équiv.-gr. de Ca au travers d'un tube empli de zéolithe contenant 5,8 équiv.-gr. de K, nous retirons au bout du tube une solution contenant 0,95 équiv.-gr. de K et 0,05 équiv.-gr. de Ca; nous aurons donc effectué un échange de base à raison de 95 0/0.

Mathématiquement, toutefois, la détermination de n, c'est-à-dire du nombre de membres en quantité limitée de la série susmentionnée est peu commode. Pour pouvoir exprimer par une formule simple et générale la quantité de zéolithe nécessaire pour transformer une solution d'un sel en une solution équivalente d'un autre sel, on peut employer la même méthode de raisonnement, mais en se servant de la troisième colonne du tableau ci-dessus. Au lieu de faire le calcul sur la quantité de K qui s'accumule dans le liquide on fera ce calcul sur la quantité de Ca qui en est enlevée après chaque passage sur un lot de zéolithe, en cherchant l'épuisement du liquide. Si en effet, après tout passage d'un lot de zéolithe, le liquide s'enrichit d'une quantité a fois plus grande de K que ce qu'il contenait précédemment, il est évident qu'il s'appauvrira de $(1-a)$ fois la quantité de Ca qu'il contenait avant chaque passage. Le problème sera donc celui d'un épuisement limité du liquide Ca et pourra être posé comme suit :

Combien de fois un liquide, contenant un équiv.-gr. de Ca, doit-il passer au travers de plusieurs lots égaux successifs de zéolithe contenant chacun un équiv.-gr. de K, pour ne contenir à la fin de ses passages que 0,05 équiv.-gr. de Ca?

Dans ce cas, puisqu'au dernier passage il contient 0,05 équiv.-gr. de Ca. il devait contenir à l'avant-dernier passage $1/(1-a)$ fois plus, ou bien $(1-a)$ fois moins puisque pour passer de l'avant dernier passage au dernier passage il a dû être multiplié par $(1-a)$ afin d'obtenir, comme résultat du dernier passage, 0,05 équiv.-gr. de Ca; à l'antépénultième passage il devait contenir encore $(1-a)$ fois moins,

(9) JENNY, *Kolloid. Chem. Beih.*, 1927, t. **23**, p. 428, a lavé un mois entier de la zéolithe chaulée avec une solution de ClNa sans pouvoir éliminer toute trace de chaux dans le liquide.

c'est-à-dire $0{,}05/(1-a)^2$ fois et, au premier passage, s'il y avait n passages, il devait contenir un équiv.-gr., c'est-à-dire $1 = 0{,}05/(1-a)^n$. Donc, pour une teneur résiduaire de R équiv.-gr. (dans notre cas R = 0,05 équiv.-gr.) de Ca non transformé, nous aurons :

$$i = \frac{R}{(1-a)^n} \quad \text{et} \quad \frac{\log R}{\log(1-a)} = n$$

où n est le nombre qui indique la quantité de lots de zéolithe contenant un équiv.-gr. de K que doit traverser une solution d'un sel contenant un équiv.-gr. de Ca, pour pouvoir échanger 0,95 de sa teneur en Ca contre du K, c'est-à-dire n indique la quantité de zéolithe, de glauconie, etc. nécessaire pour échanger 95 0/0 de Ca d'une solution contenant de cet ion contre autant de K fixé sur la zéolithe, le tout exprimé en équivalents-grammes. Les chiffres de la colonne 3 du tableau indiquent la correspondance entre les chiffres calculés et ceux trouvés ; ils démontrent la justesse de notre théorie ; cette dernière a d'ailleurs pu être vérifiée pour toute une série de paires de différents ions.

Il est évident que la réaction est réversible et que l'on peut régénérer quantitativement, dans certaines conditions, la zéolithe devenue partiellement chaulée par le passage d'une solution contenant un sel à ions de Ca, en zéolite potassée, par exemple à l'aide de solutions de ClK.

Il suffit donc, une fois pour toutes, de déterminer le coefficient d'échange de deux ions pour une zéolithe quelconque, ainsi que la quantité d'un de ces ions que cette zéolithe peut fixer lorsqu'elle en est saturée, pour pouvoir déterminer immédiatement la quantité de cette zéolithe qui est nécessaire pour préparer par la méthode de l'échange des bases, des sels d'une pureté déterminée d'avance.

Mais cette formule : $n = \frac{\log R}{\log(1-a)}$ n'est autre qu'une formule d'un épuisement d'un corps dissous dans un solvant à l'aide d'un autre solvant non miscible au premier, et ce, sous la forme d'un cas spécial où chaque extraction partielle (dont la somme est n) se ferait entre deux liquides de volumes égaux (10). La solution aqueuse est la solution de laquelle on extrait, à l'aide d'opérations répétées par des lots égaux de zéolithe, un corps qui y est dissous. Le coefficient d'échange de notre paire d'ions, valeur constante, prend les lieu et place du coefficient de répartition, lequel, également de valeur constante, est fonction directe des solubilités ; il se rapporte, dans notre cas, au rapport des solubilités des deux zéolithes, chaulée et potassée, dans l'eau. L'analogie est encore confirmée par le fait que notre coefficient d'échange a est aussi indépendant des concentrations, comme le coefficient de répartition d'un corps entre

(10) GÜNTHER-SCHULZE, *Zeit. Elektroch.*, 1919, t. 25, p. 330 et KAPPEN et WEIGEL, *Zeitchr. f. Krist.*, 1923, t. 58, p. 183, qui ont indiqué que les zéolithes contiennent des ions. Donc la zéolithe ou la glauconie fonctionne elle-même comme un solvant contenant lui-même des ions.

deux dissolvants non miscibles. (Ceci n'est pas conforme aux conceptions de Wiegner (11.)

Il semble donc s'avérer que le phénomène d'échange de bases est un phénomène basé sur les solubilités des zéolithes (12).

Cette réaction d'échange de bases peut aussi fort bien servir à la purification de sels, et ainsi, à la séparation de bases, même organiques. Nous verrons que la formule qui s'y rapporte se rapproche encore plus de la formule qui régit l'extraction d'un corps à l'aide de solvants non miscibles.

Pour purifier un sel, on procède de la façon suivante : on sature la zéolithe d'un sel pur et on filtre, au travers de la zéolithe ainsi préparée, une solution de ce sel accompagné d'impuretés. Par exemple : on sature de nitrate de cobalt chimiquement pur la zéolithe et on filtre au travers de cette zéolithe cobaltée des solutions de nitrate de cobalt industriel contenant des sels de nickel. Uniquement les impuretés de la solution changeront de place avec l'ion fixé sur la zéolithe. La quantité de zéolithe nécessaire pour la purification d'un sel pourra alors être calculée de la façon suivante :

Puisque ce n'est plus *un* équiv.-gr. entier que nous aurons à enlever de notre solution, mais seulement la quote-part d'impuretés et que nous voulons obtenir des solutions très pures, notre formule sera, pour purifier p. ex. une solution d'un sel contenant 10 0/0 d'impuretés que nous voulons ramener à 1 0/0 d'impuretés :

$$0,1 = 0,01/(1 - a)^n$$

et, d'une façon plus générale, si I est la quantité d'impuretés contenues dans la solution, et T la quantité tolérée d'impuretés dans la solution finale, le tout exprimé en équiv.-gr., *a* étant le coefficient d'échange :

$$I = T/(1 - a)^n \quad \text{et} \quad n = \frac{\log T - \log I}{\log (1 - a)}$$

où *n* est la quantité de zéolithe contenant un équiv.-gr. de l'un des ions pour passer d'une solution d'une pureté de (1-I) $\times$ 100 0/0 à une solution d'une pureté de (1-T) $\times$ 100 0/0. Cette formule est presque identique à la formule de Berthelot régissant l'extraction par deux solvants non miscibles.

Nous avons indiqué, dans ce qui précède, le mécanisme de

(11) Wiegner, *loc. cit.* Il invoque, pour expliquer certains effets observés, des causes différentes, comme volume atomique des ions, hydratabilité des ions, écartements intermoléculaires différents dans les zéolithes, etc. Or, tous les effets observés par lui s'expliquent à l'aide des principes ci-dessus énoncés de la solubilité des zéolithes; ceci était déjà soupçonné par Way et entrevu par Günther-Schulze en 1921 sans toutefois en faire preuve comme ci-dessus. Comp. *Zeit. f. Elektroch.*, 1921, t. 27, p. 292. — G.-S. y dit qu'il semble que plus un ion en solution a un poids atomique élevé, plus il entre facilement dans la zéolithe, *Zeit. anorg. Chem.*, 1921, t. 116, p. 16. Evidemment il s'agit de la formation de zéolithes moins solubles, l'équilibre étant déplacé vers la formation de celles-ci.

(12) Austerweil, *C. R.*, 1932, t. 194. p. 1581.

transformation d'un *liquide* lorsqu'il échange sa base contre une base fixée sur une zéolithe. Nous étudierons maintenant de plus près les variations que subit la *zéolithe* lors de cette réaction.

Pour étudier les changements qui ont lieu dans la zéolithe, au cours de cette réaction, le moyen le plus pratique consiste à se servir des méthodes de représentation graphique des phénomènes.

Nous savons qu'un équiv.-gr. de Ca sous forme de sel en solution réagit avec 1 équiv.-gr. de K sous forme de zéolithe potassée en donnant 0,42 équiv.-gr. de K sous forme de solution, et que si un nouveau lot de zéolithe potassée à la même teneur de K de 1 équiv.-gr. agit sur la même solution, contenant maintenant 0,42 équiv.-gr. de K, le liquide contiendra 0,67 équiv.-gr. de K et, après traitement par un troisième lot de zéolithe potassée, 0,81 équiv.-gr. de K; enfin, après que 5 lots de zéolithe à 1 équiv.-gr. de K auront réagi avec la même solution, nous aurons environ 95 0/0 de sa teneur en Ca transformée en K (*fig.* 2).

Figure 2

Figure 3

Désignons dans la *figure 3* le parallélogramme ABCD comme représentant notre masse de zéolithe potassée de 5 équiv.-gr. de K et, chaque fraction, AB 11', 11'22', 22'33', 44'33', 44'CD représentant 1/5 de ce parallélogramme, étant la représentation d'un lot de zéolithe à teneur de 1 équiv.-gr. de K. Après le passage d'une solution contenant 1 équiv.-gr. de Ca à travers la première zone AB11', 42 0/0 de cette surface, c'est-à-dire le parallélogramme BA'1'X indiquera la teneur en Ca de la zéolithe = 0,42 équiv.-gr. apporté par la solution et la surface AA'IX indiquera la teneur résiduaire en K = 0,58 équiv.-gr. Lorsque le liquide aura passé par le traitement du deuxième lot de zéolithe potassée, représenté par la surface 11'22', cette zone de zéolithe contiendra l'augmentation correspondant en Ca laissée par le liquide dont la teneur est passée de 0,42 équiv.-gr. de K à 0,67 équiv.-gr. de K; cette augmentation, sous forme de zéolithe chaulée, est représentée par la surface

X'Y 1'2' et est de 24 0/0 de la surface du deuxième lot de zéolithe, et, ainsi de suite, jusqu'au bout. Nous aurons, comme résultat final, notre zéolithe totale, représentée par le même parallélogramme mais sectionné en deux lots inégaux dont l'un, représenté par la surface A'BD, contiendra 1 équiv.-gr. de zéolithe chaulée, le reste, la surface AA'CD contiendra 4 équiv.-gr. de zéolithe potassée non touchée, le liquide ayant pris le reste du potassium

Nous avons ainsi représenté comment se passe dans la séolithe même la transformation d'un liquide à ions Ca en liquide à ions de K.

Mais notre but n'est pas de simplement transformer un liquide à ions de Ca en liquide à ions de K, mais de rendre cette réaction réversible, afin de l'utiliser à la préparation des sels. Pour ce faire, nous devons transformer la zéolithe qui a servi à notre réaction en zéolithe purement potassée, si c'est possible. L'expérience nous montrera qu'en traitant simplement la zéolithe obtenue au bout du passage du premier lot d'ions Ca en solution, par une solution d'une quantité équivalente en équiv.-gr. de K en solution, nous ne pourrons pas arriver à ramener la zéolithe à son état de début; nous ne pourrons donc pas avoir la quantité d'excès (n) nécessaire, en zéolithe potassée, pour recommencer la première opération. Mais en étudiant ce qui se passe dans la zéolithe, ainsi partiellement chaulée, lors du passage d'une solution d'un équiv.-gr. de K (sous forme d'une solution de ClK) nous verrons qu'il sera possible d'imaginer un dispositif qui permettra d'entrevoir la réversibilité complète de la réaction dans le sens inverse et ainsi la production régulière de sels par cette méthode.

Lorsque nous faisons réagir sur la zéolithe représentée par le parallélogramme ABCD (*fig.* 3 *bis*) et contenant un équiv.-gr. de zéolithe chaulée représentée par le triangle A'BD, une solution de 1 équiv.-gr. de K sous la forme d'une solution de ClK, les 4/5 de la surface totale du parallélogramme, représentés par ACD, ne

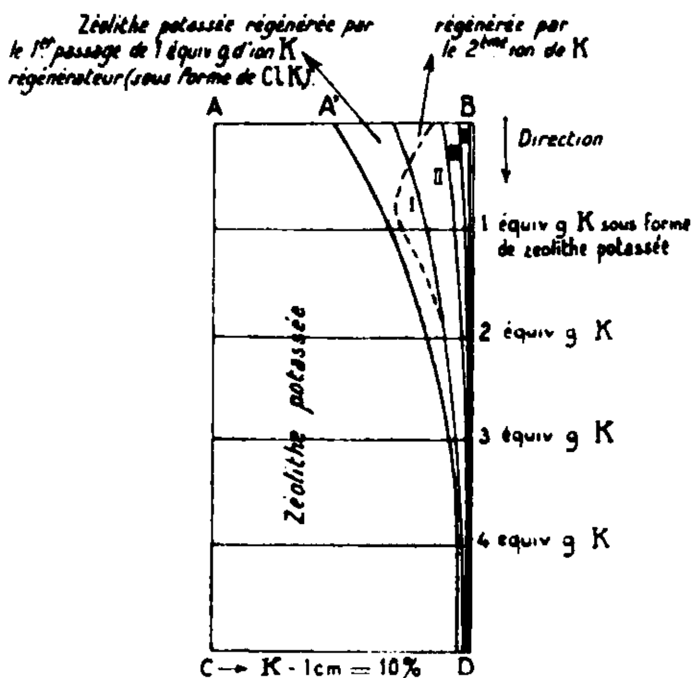


Figure 3 bis

réagiront pas, étant encore potassés. Seule, réagira, la quantité de zéolithe représentée par la surface A'BD, qui est de la zéolithe chaulée; or, cette surface est la réprésentation de 1 équiv.-gr. de Ca fixé sur la zéolithe; nous aurons donc la réaction entre 1 équiv.-gr. de zéolithe chaulée et 1 équiv.-gr de K en solution. Mais nous savons que lorsque 1 équiv.-gr. de zéolithe chaulée réagit avec 1 équiv.-gr. de K en solution, nous avons comme coefficient d'échange 0,58 (c'est-à-dire puisque pour Ca/K c'était 0,42, pour l'inverse ce sera 1-*a*, c'est-à-dire 0,58). Notre triangle ABD sera donc sectionné en deux parties inégales représentant respectivement 0,58 et 0,42 de sa surface par la courbe 1 et nous n'aurons régénéré que 58 0/0 de la zéolithe chaulée obtenue lors du premier passage de la solution de nitrate de Ca. Le résultat sera le même si nous faisons passer le liquide contenant le ClK régénérateur de bas en haut, avec la seule différence que l'allure de la courbe 1 de la figure 3 *bis* sera différente.

Il est facile à voir qu'il nous faudrait *n'* équiv.-gr. de K en solution pour régénérer la zéolithe chaulée par 1 équiv.-gr. de Ca. C'est n', parce que le coefficient d'échange entre K en solution et Ca sous forme de zéolithe est de 0,58 (1-*a*, si *a* est le coefficient d'échange entre Ca en solution et K fixé sur de la zéolithe). Il en ressort que, pour obtenir une réaction complète réversible, il faudrait avoir assez de zéolithe chaulée pour régénérer du ClK et assez de zéolithe potassée pour transformer 1 équiv.-gr. de Ca, en solution, en solution équivalente de K. Comme la zéolithe chaulée n'est pas touchée par la solution chaulée et que la zéolithe potassée reste intacte en présence de la solution potassée, les deux zéolithes en excès suffisant, indiqué par le calcul, peuvent coexister l'une à côté de l'autre et parfaire ainsi chacune son rôle d'échange de bases sans nuire à la composition du liquide. La quantité de zéolithe nécessaire sera donc $n+n'$. Le problème important est de les répartir de façon à ce que la réaction d'échange de bases se fasse correctement dans les deux sens. Pour cela, il faudra nous rappeler que, lorsqu'un liquide contenant un équiv.-gr. d'un ion quitte une zéolithe ayant fixé un ion différent, la composition, c'est-à-dire la teneur en ions de la zéolithe, régit la teneur du liquide en ions enlevés; en un mot : plus la zéolithe quittée était riche en ions à enlever, plus la solution en contiendra. Nous devons donc tendre à ce que le liquide ayant des ions Ca à échanger contre des ions K, soit trituré avec des zéolithes contenant de plus en plus d'ions de K et, qu'en dernier lieu, il soit traité par une zéolithe ayant à peu près 100 0/0 de K sous forme d'ions mobiles.

Ainsi, si nous faisons passer en sens inverse, sur un tube contenant 5 lots de zéalithe potassée à 1 équiv.-gr. de K chaque, et ayant déjà subi le passage d'un équiv.-gr. de Ca (*fig.* 3), un équiv.-gr. de K sous forme d'une solution de ClK, nous ne régénérerons pas la zéolithe, notre équiv.-gr. de K sortira transformé (ayant subi le contact de un seul équiv.-gr. de Ca) en 0,58 équiv.-gr. de Ca (1-*a*) et 0,42 équiv.-gr. de K resteront intacts, le liquide tendra vers la composition de la première couche de zéolithe (*fig.* 3 : AA'-AC.) sans l'atteindre.

Si, par contre, nous faisons passer sur le même tube contenant 5 équiv.-gr. de K sous forme de zéoiithe potassée non pas 1 équiv.-gr. de Ca sous forme d'une solution de $(NO^3)^2Ca$, mais 2 équiv.-gr. d'une pareille solution, ensemble ou successivement, le premier équiv.-gr. sortira certainement, comme nous le savons, avec une composition de 0,95 équiv.-gr. de NO^3K (courbe B′C′, *fig*. 3) et le deuxième (courbe B″C″) sortira avec une composition de 0,88 équiv.-gr. de NO^3K, puisque ici nous n'avons que 4 équiv.-gr. de zéoiithe potassée pour réagir avec le deuxième équiv.-gr. de solution de Ca et non pas 5 équiv.-gr. comme il en aurait fallu pour avoir une transformation à 0,95.

Et si, maintenant, nous essayons de régénérer, en faisant passer en sens inverse, donc de bas en haut (en retournant le tube) un équiv.-gr. de K en solution comme ClK, nous retirerons une solution de 0,65 équiv.-gr. de Ca et 0,35 équiv.-gr. de K (AB″-B″C) et ainsi de suite.

Après 3 équiv.-gr. de Ca sous forme d'une solution de $(NO^3)^2Ca$ passés sur cette même zéoiithe contenant 5 équiv.-gr. de K nous aurons la courbe B‴C‴ et une solution de 0,81 équival.-gr. de NO^3K. tandis qu'à la régénération, la solution de ClK régénératrice sortira avec une teneur 0,81 équiv.-gr. de Cl^2Ca.

Remarquons en passant que la courbe B‴C‴ sépare la masse de la zéoiithe en deux parties à peu près égales et c'est à ce moment qu'un équiv.-gr de $(NO^3)^3Ca$ est utilisé à 81 0/0 et qu'un équiv.-gr. de ClK régénérant est utilisé également à ce taux. On pourrait donc répéter simultanément et successivement l'une de ces réactions, puis l'autre, on aurait déjà la transformation d'une molécule avec 81 0/0 de rendement. Mais ce rendement est insuffisant et on peut arriver à mieux. Si nous prévoyons suffisamment de zéoiithe potassée pour transformer presque intégralement tout le liquide contenant le Ca, nous pourrons arriver à créer un mélange de zéolithes, chaulée et potassée, transformant presque intégralement dans les *deux sens* chaque équiv.-gr. de l'ion de Ca et K.

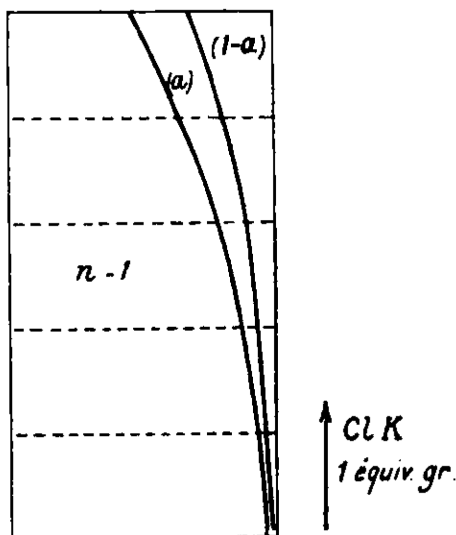


Fig. 3 *ter*

Il suffit ponr cela de prévoir (*fig*. 3) que le deuxième équiv.-gr. de $(NO^3)^2Ca$ qui passe sur les 5 équiv.-gr. de zéolithe potassée et qui sort à 0,88 équiv.-gr. de NO^3K ait à sa disposition 1 équiv.-gr. de zéolithe potassée en plus pour sortir à 0,95 équiv.-gr., et le troisième équiv.-gr. de $(NO^3)^2Ca$ en solution, qui passe sur les 5 premiers équiv.-gr. de zéolithe potassée en sortant avec une teneur de 0,81 équiv.-gr. de NO^3K, et qui continue sa marche sur le sixième équiv.-gr. de zéolithe potassée additionnelle, en la quittant avec une teneur de 0,88 équiv.-gr. de NO^3K, trouve encore un nouveau équiv.-gr. de K sous forme de zéolithe potassée pour la quitter à 0,95 équiv.-gr.; de même le quatrième équiv.-gr. de $(NO^3)^2Ca$ exigera pour sa

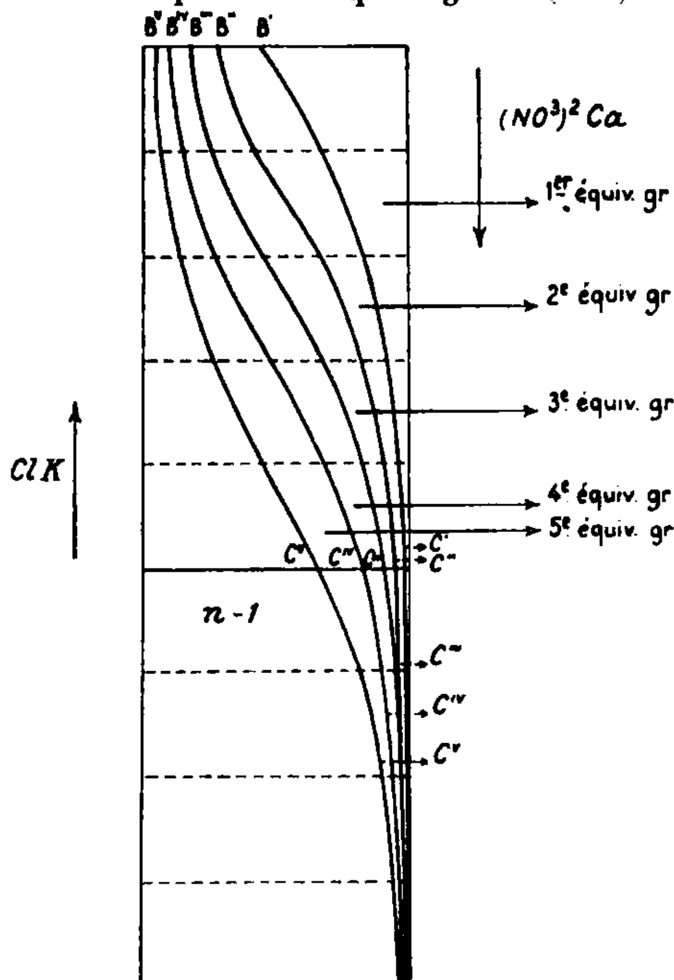


Fig. 3 *quater*

transformation presque intégrale à 0,95 équiv.-gr. de NO^3K, un troisième équiv.-gr. de zéolithe potassée, et le dernier (cinquième) équiv.-gr. de $(NO^3)^2Ca$ en demandera un quatrième lot pour sortir à la teneur de 0,95 équiv.-gr. de NO^3K. Mais, comme, à ce moment, le premier équiv.-gr. de zéolithe potassée en haut de la colonne sera presque entièrement transformé en zéolithe chaulée, un équiv.-gr. de K qui traversera en sens inverse la colonne sous forme de solution de ClK, sera à son tour presque entièrement transformé en Cl^2Ca puisqu'il quitte une couche de zéolithe à cette teneur de Ca; il aura donc régénéré un équiv.-gr. de zéolithe chaulée en zéolithe potassée, et un nouveau équiv.-gr. de $(NO^3)^2Ca$ quittera, après cette régénération, derechef entièrement transformé, la colonne. Dès ce

moment donc, la colonne ainsi préparée pourra remplacer presque intégralement un équlv.-gr. d'un sel de chaux en un équiv.-gr. de sel de potassium, et inversement. Nous avons donc réussi à rendre ainsi la réaction réversible.

Comme nous avons eu de A à C', n (5) équiv.-gr. de zéolithe potassée pour obtenir ce résultat, et de C' à C'''' 4 équiv.-gr. (n-1), nous voyons qu'il suffit d'avoir $n+n-1$, c'est-à-dire $2n$-i équiv.-gr. de zéolithe, dont à peu près la moitié (B''''AC'''') chaulée et la moitié environ (B''''C''''D) potassée pour pouvoir transformer 1 équiv.-gr. d'une solution d'un sel dans une solution de l'autre avec le rendement prévu.

La composition de ces $2n$-i équiv.-gr. de zéolithes est donnée par les abscisses de la courbe B''''C''''. Elle se rapproche d'une droite.

Il sera facile de démontrer que, même si l'on remplace la composition ainsi déterminée de la zéolithe par une composition déterminée par une droite, cette composition se modifiera pour se rapprocher de ladite courbe.

Si nous prenons de la zéolithe potassée contenant 5 équiv.-gr. de K, et de la zéolithe chaulée contenant 5 équiv.-gr. de Ca (au lieu de 4 équiv.-gr. nécessaires théoriquement, ceci pour faciliter la représentation graphique) et nous les mettons dans uu tube, par couches égales d'un équiv.-gr. d'ions mobiles, à teneur décroissante de K, (par exemple, la première couche d'en bas aura 0,95 équiv.-gr. de K et 0,05 équiv.-gr. de Ca attaché à la zéolithe, la deuxième couche d'en bas aura 0,85 équiv.-gr. de K et 0,15 équiv.-gr. de Ca, et ainsi de suite en variant par couche d'un dixième d'équivalent-

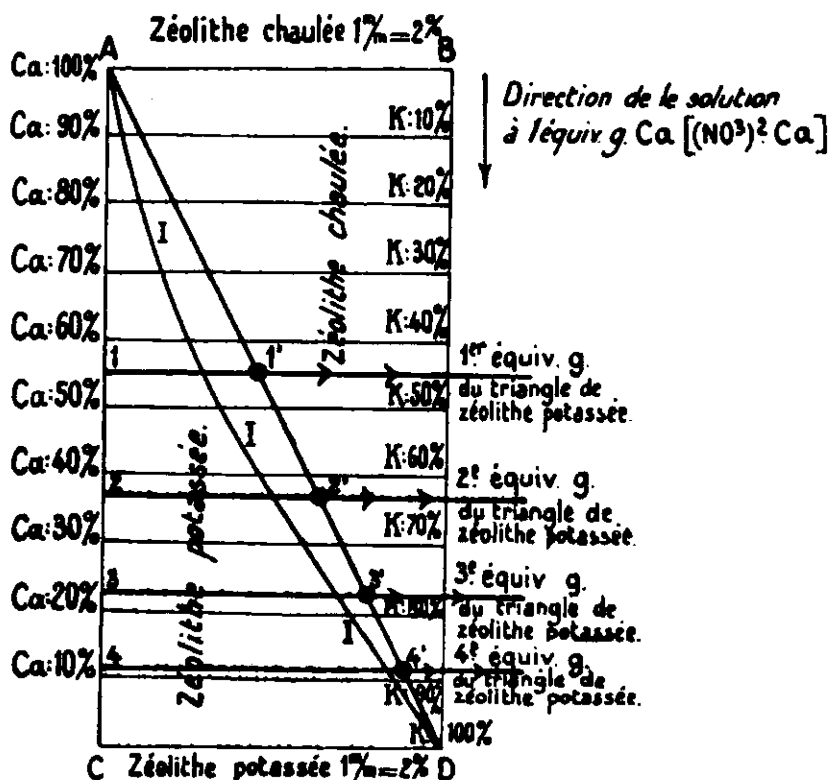


Figure 4

gramme, de sorte que la dernière couche, celle d'en haut, aura 0,95 équiv.-gr. de Ca et 0,05 équiv.-gr. de K), la composition de notre tube, en tant que teneur des couches en équiv.-gr. des deux ions mobiles, sera représentée par la *fig.* 4. Dans cette figure, nous aurons nos 5 équiv.-gr. de zéolithe potassée nécessaire pour transformer presque complètement notre équiv.-gr. d'ions Ca en solution, représentés par le triangle ACD et nous aurons nos 5 équiv.-gr. de zéolithe chaulée, dont 4 nous sont nécessaires pour transformer presque intégralement 1 équiv.-gr. de l'ion K, en solution, en une solution équivalente d'ions Ca, représentés par le triangle ABD.

Nous allons maintenant diviser le triangle ACD en 5 surfaces égales, représentant chacun *un* équiv.-gr. de zéolithe potassée, et nous allons étudier sur ce graphique le changement causé par le passage d'une solution de nitrate de Ca à 1 équiv.-gr de Ca. Comme ce liquide ne sera pas touché par la zéolithe chaulée, il réagira uniquement avec la zéolithe potassée, représentée par le triangle ACD; comme ce triangle correspond à 5 équiv.-gr. de K, donc à une quantité suffisante pour transformer tout le liquide en solution de K et, comme en quittant le tube par le bas, la dernière couche avec laquelle ce liquide est en contact est de la zéolithe à 0,95 équiv.-gr. de K, le liquide quittera la colonne, transformé en solution de nitrate de potassium à 95 0/0. Chaque équiv.-gr. représenté par les surfaces A11', 11'22', 22'33', 33'44, 44'CD réagira comme un des parallélogrammes fractionnels de la *fig.* 3, la première surface causera une transformation dans le liquide de 0,42 équiv.-gr. de K, en augmentant la surface de sable d'une quantité équivalente de Ca; la deuxième surface, 11'22' aura 24 0/0 de sa teneur transformée en Ca et ainsi de suite. En réunissant sur le graphique les pointa correspondant à ces chiffres, nous obtenons la courbe AD, 1 de la *fig.* 4 qui sépare la surface totale ABCD en deux parties inégales dont l'une, ACD, délimitée par cette courbe 1, correspond à 4 équiv.-gr. de zéolithe potassée restée intacte et l'autre moitié, délimitée par la même courbe et représentée par la surface ABD, correspond à 6 équiv.-gr. de zéolithe chaulée; la surface représentée, circonscrite par l'arc AD légèrement convexe vers D et la droite AD et qui correspond à la transformation de la zéolithe potassée par le premier passage d'un équiv.-gr. d'une solution chaulée, étant égale à 1 équiv.-gr. C'est donc notre triangle ACD qui aura joué le rôle du parallélogramme ABCD de la *fig.* 3 et notre liquide, qui lui aura enlevé environ 1 équiv.-gr. de K, quittera le tube transformé presque intégralement en solution de K, car la dernière couche de zéolithe, avec laquelle il était en contact, était d'une teneur de 95 0/0 de K, et puisque les quantités et la composition de la zéolithe potassée, avec lesquelles notre liquide était en contact étaient presque identiques à celles du parellélogramme correspondant 4,4', C,D de la *fig.* 3.

Voyons maintenant comment on peut régénérer ce mélange des deux zéolithes, chaulée et potassée, pour qu'il puisse de nouveau servir à transformer 1 équiv.-gr. d'une solution d'ions de Ca en solution équivalente de K.

Pour cela, retournons le tube, de sorte que ce qui était jusqu'ici

en bas soit maintenant la partie supérieure; cette fois, notre tube se présentera selon le schéma représenté par la *fig. 5*, et si l'on partage maintenant la surface DBA en 6 surfaces égales d'un

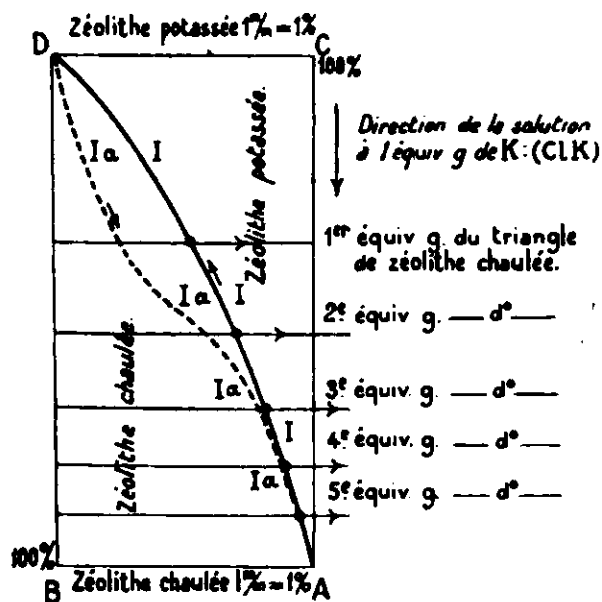
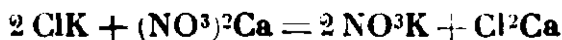


Figure 5
(Figure 4 retournée de bas en haut)

équiv.-gr. (il y avait 6 équiv.-gr.) nous obtiendrons, par les mêmes procédés que ceux décrits plus haut, les données pour construire la courbe I *a*, laquelle correspond au passage d'un équiv.-gr. de K sous forme d'une solution de ClK sur le tube; il est évident que la partie potassée du tube ne réagira pas et que la solution, ayant à sa disposition, non pas 4 équiv.-gr. de zéolithe chaulée qui lui sont nécessaires pour sa transformation intégrale en solution de Cl^2Ca, mais 6 équiv.-gr., sera intégralement transformée en solution de Cl^2Ca, laissant sur la zéolithe la totalité ou presque. de sa teneur en K. Après le passage de cette première solution régénératrice, la courbe I *a* indiquera la séparation nouvelle de notre tube en deux régions égales de zéolithe chaulée et potassée chacune de 5 équiv.-gr.; mais la répartition sera un peu différente. Nous serons donc, en tant que quantités de zéolithe chaulée et potassée, dans la même situation que lors du début de nos essais, donc avant le premier passage de la solution à 1 équiv.-gr. de nitrate de calcium.

En retournant le tube de nouveau pour un deuxième passage d'une nouvelle solution de nitrate de calcium à teneur d'un équiv.-gr. de Ca, nous obtiendrons la courbe II (*fig. 6*), qui séparera de nouveau le parallélogramme représentant les 10 équiv.-gr. de zéolithe en deux parties, l'une de 4 et l'autre de 6 équiv.-gr. de K et de Ca respectivement et, en retournant à nouveau le tube et en régénérant derechef avec une solution de ClK identique à la première, nous aurons la courbe II *a* de la *fig. 6*, presque identique à la courbe I *a*; de sorte qu'en répétant à plusieurs reprises cette opération de passage, en sens à chaque fois inversé, d'une solution d'un équiv.-gr. de $(NO^3)^2Ca$ et de ClK, nous obtiendrons la réaction presque quantitative suivante :



$$2\,ClK + (NO^3)^2Ca = 2\,NO^3K + Cl^2Ca$$

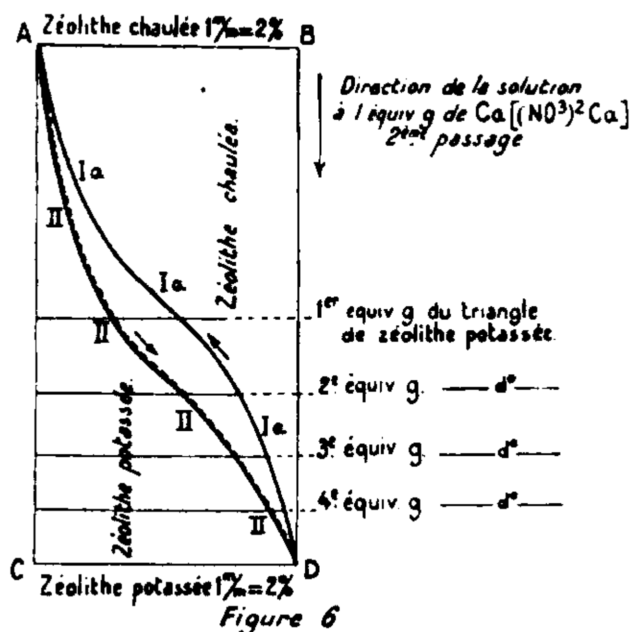


Figure 6

sans traits d'équilibre, avec un rendement de 95 0/0 de la théorie pour le nitrate de potassium et un rendement de plus de 98 0/0 pour le chlorure de calcium, c'est-à-dire que l'utilisation du ClK régénérant est de plus de 98 0/0, puisque la quantité de zéolithe chaulée nécessaire à l'obtention d'un rendement à 95 0/0 de cette partie de la réaction est dépassée, parce que l'on a à sa disposition 6 équiv.-gr. de chaux sous forme de zéolithe chaulée au lieu des 4 équiv.-gr. nécessaires. La composition de notre tube à zéolithe variera à chaque passage d'un des liquides, d'une teneur de 5 équiv.-gr. de zéolithe chaulée et potassée, à une teneur de 4 équiv.-gr. de zéolithe potassée et 6 équiv.-gr. de zéolithe chaulée. L'équiv.-gr. de K contenu dans la zéolithe et qui est mobile dans ces conditions. est représenté sur notre *fig.* 7 par la surface comprise entre

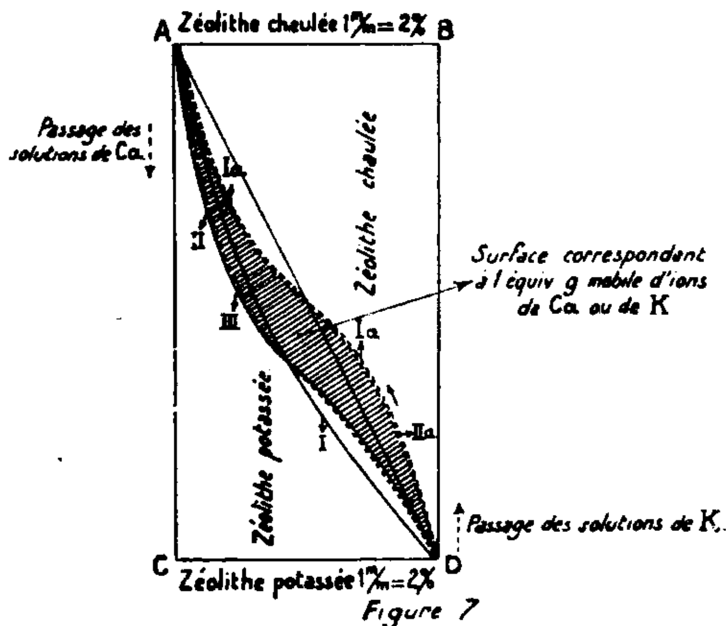


Figure 7

deux courbes peu différentes des courbes II et II *a* et vers lesquelles s'approchent, asymptotiquement, les courbes expérimentales.

Nous voyons donc que, grâce à l'étude quantitative de ce phénomène d'échange de bases, tel qu'il se passe dans les solutions et les zéolithes, nous avons pu réaliser la possibilité de préparer toute une série de sels par ce procédé.

Il est à noter que les zéolithes étant des sels d'acides faibles, les réactions se limitent à l'échange entre bases fortes, pas trop hydrolysées ; pour des bases faibles, une acidité adéquate de la solution ou de zéolithes plus acides, comme celles où le Si est remplacé par le B ou le Cr, facilitera la réaction. Nous nous réservons d'étudier cette question des bases faibles et de leur échange plus à fond.

Nous devons remarquer que la valeur de *a* varie avec la paire d'ions qui changent de place ; par exemple *a* est de 0,25 entre Na et K. Pour faire un sel de K avec un sel de Na, il faudra prévoir pour *n* la valeur de 4 et pour *n'* la valeur de 8, ce qui permet de calculer la quantité de zéolithe nécessaire pour faire la réaction.

Pour la préparation de 100 kgs de NO^3K par jour de 10 heures de travail, la teneur d'une zéolithe potassée en K mobile étant de 1 0/0 environ, il faudrait prévoir, si le contact entre liquide et zéolithe est de 20 minutes environ, une quantité de 3.200 kgs de zéolithe sous forme de sable vert.

On peut concevoir la réalisation pratique d'une opération pareille de préparation de sels par cette méthode, en se servant par exemple de filtres continus rotatifs, mais dans lesquels la matière filtrante est composée de zéolithes à différentes teneurs d'ions mobiles ; elles devrait rester continuellement fixée sur le filtre ; on fera tremper une zone du filtre à chaque coup dans le liquide à transformer, lequel reste fixe jusqu'à ce que le filtre ait terminé un tour ; à ce moment, on enlève ce liquide tout transformé, et on le remplace dans le même récipient par le liquide régénérateur, on fait alors tourner le filtre en sens inverse, ce qui correspond au retournage de notre tube.

Un processus continu de va-et-vient du filtre avec vidange consécutive des baquets contenant les solutions à transformer, permettrait de rendre l'opération continue ; il suffirait ensuite d'évaporer jusqu'à la cristallisation le liquide dans lequel le filtre a trempé en tournant, ou même de travailler à des températures élevées adéquates.

La purification des sels mixtes à l'aide de zéolithes est basée sur le même principe. Pour purifier un sel contenant une impureté, il suffit de le filtrer au travers d'une quantité adéquate de zéolithe chargée à saturation uniquement avec du sel pur provenant d'une opération préalable ou préparée exprès. Il n'y aura que l'impureté qui changera de place avec l'ion fixé sur la zéolithe, permettant ainsi l'écoulement d'un liquide ne contenant qu'un seul ion en solution. Pour purifier un sel, il suffira de se servir d'une seule zéolithe, chargée d'un seul ion, et non pas de mélanges de deux zéolithes. On pourra représenter graphiquement ce qui se passe lors de la purification par les dernières zones du parallélogramme qui est représenté par la *fig. 3*. On régénérera avec une petite quantité de solu-

tion de l'ion pur, juste l'équivalent stoechiométrique de l'impureté restant fixée sur la zéolithe; la petite quantité de mélange impur ainsi obtenu et dans lequel impureté et produit pur seront dans le rapport du coefficient d'échanges des deux ions, sera soit simplement ajoutée au liquide à purifier lors d'un nouveau lot qui passera (alors on en tiendra compte dans le calcul de la quantité de zéolithe à employer pour la purification : elle sera le double de ce qui peut se calculer à l'aide de la formule théorique), soit séparée à l'aide d'une colonne ou d'un tube à zéolithes mélangées, sectionnée en partie au milieu, avec admission au milieu à la zone voulue en faisant passer le liquide sur chaque moitié.

Conclusions.

Les observations qui précèdent permettent d'entrevoir toute une série de conséquences.

Nous avons démontré qu'il est possible :

1° De préparer par double décomposition de leurs solutions aqueuses, des sels avec des rendements presque théoriques, si on passe ces solutions successivement au travers des zéolites convenablement préparées et mélangées, même dans le cas où la double décomposition des solutions aqueuses aurait conduit à un équilibre. Ceci à une certaine portée industrielle. Nous pouvons ainsi faire presque quantitativement du cyanure de potassium par double décomposition entre le chlorure de potassium et le cyanure de sodium ; nous pouvons, avec du CiK ou du ClNa et de l'acétate de calcium, faire quantitativement au presque des acétates de ces alcalins, nous pouvons faire du nitrate de baryum ou de strontium avec du nitrate de calcium et du chlorure de baryum ou de strontium, etc.

2° Il est possible de purifier jusqu'à un titre voulu des sels de qualité industrielle, souillés d'impuretés; ainsi, il est possible d'enlever les dernières traces de fer contenues dans du sulfate d'alumine, d'enlever les sels de nickel souillant les sels de cobalt de qualité industrielle.

3° En appliquant le procédé de purification des sels à des sels organiques ou minéraux, arriver à séparer des mélanges de bases, organiques ou minéraux, par simple filtration au travers des zéolithes préalablement préparées.

Dans le même ordre d'idées, nous croyons intéressant de signaler que le phénomène ainsi compris de l'échange des bases, qui est la clef de l'action de nos engrais chimiques en agriculture, permet aussi d'expliquer l'augmentation de l'effet d'un engrais après une forme donnée au sol; la forme, c'est une interversion, le retournement de nos colonnes chargées de mélanges de zéolithe; le labour, retournant la couche supérieure correspond au retournement de notre tube chargé de zéolithe.

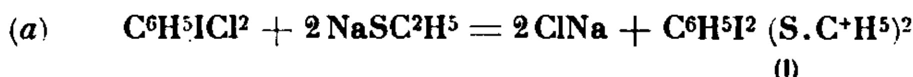
Nous nous réservons d'étudier encore l'effet de la chaleur sur ce phénomène d'échange de bases et son utilisation pour la préparation de sels.

N° 63. — Sur la décomposition du dichloro-iodure de phényle. (VI). Action du dichloro-iodure de phényle sur l'éthylmercaptide de sodium; par MM. Enrique V. ZAPPI et Pedro EGEA.

(25.1.1932.)

En poursuivant nos recherches (1) nous avons tenté de remplacer chaque atome de Cl du dichloro-iodure de phényle par le radical SC^2H^5 d'atomicité équivalente, afin de constater s'il est possible d'obtenir la formation du diéthylmercapto-iodure de phényle (I) intéressante au point de vue de l'hypothèse développée antérieurement par l'un de nous sur la constitution des dichloro-iodures organiques.

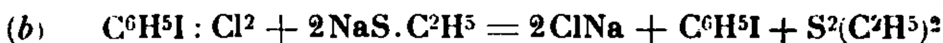
Nous avons fait réagir le dichloro-iodure de phényle sur une suspension éthérée d'éthylmercaptide de sodium et pensions que la réaction s'effectuerait suivant (*a*) :



$$(a) \qquad C^6H^5ICl^2 + 2\,NaSC^2H^5 = 2\,ClNa + \underset{(I)}{C^6H^5I^2\,(S.C^2H^5)^2}$$

La réaction se développe avec dégagement de chaleur et on arrive à séparer les produits suivants : chlorure de sodium (96,5 0/0 du R[t] théorique), bisulfure d'éthyle (91 0/0), iodure de phényle (89 0/0) et de petites quantités d'iodoso-benzène.

D'après ces résultats la réaction principale doit être représentée par (*b*) et elle paraît due, tout simplement, à l'action halogénante



$$(b) \qquad C^6H^5I : Cl^2 + 2\,NaS.C^2H^5 = 2\,ClNa + C^6H^5I + S^2(C^2H^5)^2$$

des Cl du dichloro-iodure de phényle sur l'éthylmercaptide de sodium, réaction identique à celle déjà établie dans l'étude de l'action du Cl, Br ou I sur les mercaptans, par d'autres investigateurs (2).

On n'est pas arrivé à isoler le composé (I). Nonobstant, l'apparition de l'iodoso-benzène dans ce milieu dépourvu des propriétés oxydantes nécessaires pour provoquer sa formation à partir de l'iodo-benzène, pourrait être favorablement interprétée comme dérivant de la décomposition hydrolytique d'un sulfo-iodure (C^6H^5IS) provenant d'un dédoublement partiel du diéthylmercapto-iodure de phényle (I) formé comme phase instable et de passage de la réaction (*a*) à la phase finale de la réaction (*b*).

Nos connaissances antérieures sur la petite affinité des atomes du soufre et de l'iode sont ainsi confirmées; de plus cette recherche démontre que le groupe $S.C^2H^5$ ne possède pas de tendance à donner des composés stables avec l'iode trivalent, ressemblant en cela aux

(1) ZAPPI et DEGIORGI, *Bull. Soc. Ch.*, 1931, t. **49**, p. 1035; *Anales Asoc. Quimica Argentina*, 1931, t. **19**, p. 83.

(2) OTTO, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 305; OTTO et RÖSSING, *D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 3135; KEKULÉ et LINNEMANN, *Ann. chem.*, 1833, t. **123**, p. 273

radicaux alcoylés, aryliques ou polyméthyléniques comme nous l'avons démontré (3) tout récemment.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Notre but a été de réaliser la réaction (*a*).

Le dichloro-iodure de phényle employé a été préparé selon (1).

L'éthylmercaptan se prépara en suivant les indications de Klason (4) en faisant agir une solution de sulfhydrate de potassium sur une solution de sulfate d'éthyle et de sodium. Eb. du mercaptau préparé : 36° (Eb. selon Richter : 36°.)

Pour faciliter les opérations, le mercaptan a été dilué jusqu'à une concentration de 20 0/0 dans de l'éther pur et sec, distillé sur Na.

Ethylmercaptide de sodium. — Pour faire toutes les opérations à l'abri de l'air et de l'humidité on employa un ballon de 1.000 cm^3 surmonté d'un réfrigérant à boules, fermé par un tube coudé, renfermant un globule de mercure qui fait une fermeture hydraulique, et se terminant dans un tube à chlorure de calcium.

9^{gr},85 de sodium en rubans sont placés dans le ballon et on y verse 30 g. d'éthylmercaptan dissous dans 150 cm^3 d'éther pur et sec. L'attaque commence aussitôt, mais elle se ralentit au fur et à mesure que le dérivé sodé de l'éthylmercaptan peu soluble dans l'éther recouvre le métal et se dépose sous forme d'une bouillie blanche. On ajoute alors 100 cm^3 d'éther pur et sec, et on abandonne le tout pendant 48 h. pour achever la dissolution du sodium, en agitant de temps en temps.

Réaction avec le dichloro-iodure de phényle. — A la bouillie de l'étbylmercaptide de sodium placée dans l'appareil même où elle a été préparée, on ajoute par petites portions 58^{g},9 de dichloro-iodure de phényle, titrant 25,4 0/0 de Cl actif. Chaque addition provoque une réaction énergique, avec ébullition de l'éther, et l'on doit refroidir avec de l'eau glacée pour éviter des pertes de substance.

Le dichloro-iodure réagit complètement et le précipité pulvérulent et presque cristallin de mercaptide de sodium est remplacé par une masse gélatineuse de chlorure de sodium. La réaction finie, on sépare par centrifugation la masse blanche (M) d'un liquide éthéré (L).

Examen de la masse blanche (M). — La masse est lavée avec de l'éther, et celui-ci, séparé par une nouvelle centrifugation, est ajouté au liquide (L).

La masse séchée alors dans un dessiccateur avec SO^4H^2 se transforme dans une poudre blanchâtre douée d'une forte odeur sulfurée. Poids : 28 g. Elle doit être constituée par du chlorure de sodium impur. Recristallisée dans de l'eau, elle abandonne une

(3) ZAPPI et DEGIORGI, *Anales Asoc. Quimica Argentina*, 1931, t. 19, p. 163.

(4) KLASON, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 3411.

petite quantité moins soluble, et donne finalement 24 g. de ClNa pur. La réaction (*a*) indique 24g,8 : il s'est donc formé 96,5 0/0 du ClNa théoriquement possible et on peut affirmer que tout le sodium a réagi pratiquement avec tout le chlore présent.

La petite quantité de poudre moins soluble dans l'eau, 1 g., séparée du ClNa, est identifiée avec de l'iodoso-benzène. F. 208° avec explosion et formation de vapeurs d'iode.

Analyse. — Subst., 0gr,1852 versée dans un mélange de 10 cm³ de IK/*n* et 5 cm³ de ClH/*n*. $S^2O^3Na^2$ *n*/10 : 16,5 cm³. Iode libéré : 0/0 113,5. — Calculé pour C^6H^5IO : 116 0/0.

Examen de la solution liquide éthérée (*L*). — Ce liquide possède une coloration légèrement jaunâtre et est doué d'une forte odeur de mercaptan.

Evidemment il contient avec l'éther des composés sulfurés, et d'autres produits formés dans la réaction. Après élimination de l'éther par une distillation au bain-marie, il reste un liquide légèrement huileux, dont le fractionnement a donné les résultats suivants :

Fraction 1re	Eb. : 42-150°	Poids : 1 gr.
— 2e	— 150-160°	— 24
— 3e	— 160-170°	— 9
— 4e	— 170-180°	— 2
— 5e	— 180-185°	— 28
Résidu, décomposé		— 3
	Total	67 gr.

Les fractions les plus importantes sont la 2e et la 5e. Les 3e et 4e fractions sont, très probablement, des mélanges inséparables de ses voisines qui contiennent les mêmes éléments.

Etude de la 2e fraction. — Douée d'une repoussante odeur sulfurée, elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'éther et dans le chloroforme. Des fractionnements répétés ont permis d'en séparer une portion de 15 g., bouillant à 153°. Cela correspond au bisulfure d'éthyle Eb. : 151° (Richter); 153°,5 (Critical Tables).

Analyse. — Dosage du S. (Carius). Subst., 0gr,2019; SO^4Ba, 0gr,7558. — Trouvé : S 0/0, 51,4.

Poids moléculaire. — Cryoscopie dans C^6H^6. Subst., 0gr,2023 et 0gr,3624. C^6H^6 17gr,6. Δ observé : 0°,47 et 0°,86. P. M. trouvé : 124,7 et 122,1. — Calculé pour $C^4H^{10}S^2$: 52,05 0/0 de S et P. M. 123,23.

La 2e fraction est donc pratiquement composée par du bisulfure d'éthyle et son poids (24 g.) correspond à 91 0/0 de celui théoriquement possible d'après la réaction (*b*) et sans tenir compte de l'existence possible de bisulfure dans les fractions voisines.

Examen de la 5e fraction. — Par son point d'ébullition, et par ses caractères, elle semble n'être que du iodo-benzène impur. Dissoute dans un peu de chloroforme et traitée par du chlore elle produit un abondant précipité jaune, cristallisé, de dichloroiodure de phényle.

Poids moléculaire. — Cryoscopie. — Subst., 0gr,2195 et 0gr,4449. C^6H^6 17gr,6. Δ observé : 0°,320 et 0°,650. P. M. trouvé : 198,8 et 198,4.

En soumettant la fraction à des distillations répétées on arrive à séparer une quantité bouillant à 182-184°, qui est de l'iodo-benzène pur.

Cryoscopie. — Subst., $0^{gr},1888$ et $0^{gr},4373$. C^6H^6 $17^{gr},6$. Δ observé : $0^{\circ},269$ et $0^{\circ},628$. P. M. trouvé : 203,4 et 201,8. — Calculé pour C^6H^5I : 203,96.

La quantité d'iodobenzène récupéré, ajoutée à celle contenue dans les autres fractions, ne représente que 40 g. soit 89 0/0 de celle correspondant à l'équation (*b*) ($44^{g},6$). Une telle diminution semble indiquer qu'une partie du dichloro-iodure de phényle employé à la réaction s'est transformée dans une antre substance dont un résidu est constitué précisément par l'iodoso-benzène qui s'est trouvé mélangé avec le chlorure de sodium de la masse (M).

(Facultad de Quimica y Farmacia, La Plata. [Argentina.])

N° 64. — Cyanures complexes du fer et hexaméthylènetétramine; par A. PERRET et A. GISLON.

(29.1.1932.)

La formation des composés d'addition avec l'hexaméthylènetétramine des différentes séries de cyanures complexes du fer s'interprète d'une façon satisfaisante en admettant qu'elle est provoquée par l'imperfection de la saturation coordinative de ces anions.

Au cours de ces recherches, nous avons isolé les combinaisons nouvelles suivantes :

$[Fe^{III}(CN)^5NO]Li^2$ 2 hexa 5 ou 6 H^2O; $[Fe^{III}(CN)^5NO]Na^2$ 2 hexa 5 H^2O; $[Fe^{III}(CN)^5NO]K^2$ 2 hexa 3 H^2O; et $[Fe^{II}(CN)^5NO^2]Na^4$ 2 hexa 5 H^2O.

Les combinaisons décrites par Ray et Sarkar :

$[Fe^{III}(CN)^6]K^3$ 1 hexa 9 H^2O et $[Fe(CN)^5NO]Na^2$ 1 hexa. 11 H^2O sont à considérer comme non existantes.

L'étude de la composition de nombreux produits d'addition de l'« Hexa » (*) avec les cations mono ou bivalents permet de conclure à la monovalence coordinative de cette base (1).

Les propriétés des cyanures complexes de Fe^{II} et Fe^{III} laissent entrevoir une structure dissymétrique de l'anion. L'un de nous (2) a mis en évidence différents cas où l'aptitude réactionnelle de ces composés est incompatible avec une symétrie moléculaire parfaite.

D'autre part l'emploi des sels alcalins de ces anions peut *a priori* être favorable pour déceler les lacunes de leur saturation coordinative par formation de composés d'addition avec les bases polaires ou polarisables. En effet, l'aptitude d'un cation à la formation de

(*) « Hexa » abrévation pour Hexaméthylènetétramine.

(1) A. PERRET, A. GISLON et KRAWCZYNSKI, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 454.

(2) A. GISLON, Thèse Strasbourg, 1931.

composés d'addition avec ces bases dépend de la valeur du champ électrostatique superficiel qui a précisément des valeurs très faibles dans le cas des cations alcalins. C'est pourquoi on peut admettre avec beaucoup de vraisemblance que l'obtention de composés d'addition est une manifestation de la saturation coordinative imparfaite de l'anion.

Dans le cas des ferro et des ferricyanures de métaux lourds, Reihlen et Zimmermann (3) se sont attachés à mettre en évidence la mobilité des liaisons des anions cyanure avec l'atome central du complexe. Ceci les conduisit à envisager la formation de molécules polynucléaires par suite de leur double sollicitation d'une part par l'atome de fer et d'autre part par le cation du métal lourd. Une extension ingénieuse de leur représentation les a conduits à proposer une nouvelle formule du bleu de Prusse et incidemment à caractériser une diminution de l'indice de coordination du cation de métal lourd comme résultat de sa sollicitation par les anions cyanure.

Ces considérations constituent une extension de la théorie de la déformation des ions par l'effet de leurs champs électrostatiques et sont étrangères à notre intention qui est limitée à l'étude de la composition des produits d'addition de ces anions avec une base possédant un moment dipolaire faible. La fixation de celle-ci pourra s'effectuer sur les plages électrisées de la surface de l'anion.

En toute rigueur il est difficile de fixer les parts prises par l'anion et les cations dans la composition du produit final, mais nous pensons pouvoir faire ce partage à l'aide des résultats obtenus dans l'étude des sels d'anions simples de ces mêmes cations et de ceux auxquels nous a conduits l'étude systématique de ces composés d'addition avec les anions ferro et ferricyanures homogènes et hétérogènes.

Partie Expérimentale.

Les produits d'addition isolés ont été toujours obtenus par cristallisation de solutions aqueuses contenant pour une moléculegramme de cyanure complexe alcalin environ six molécules d'Hexa. Dans ces conditions on parvient à la combinaison la plus riche en base et d'autre part la vitesse de cristallisation en est augmentée.

L'analyse est faite par désagrégation dans l'acide sulfurique concentré, qui donne une solution servant au dosage du fer et du métal alcalin, tandis que l'Hexa est dosée à partir de la teneur en azote total dosé par Dumas. L'eau de cristallisation par contre a fait dans quelques cas l'objet d'un dosage direct, mais fut en général calculée par différence.

Propriétés des produits d'addition. — Tous les produits formés dans nos conditions aussi bien avec les cyanures de fer homogènes qu'hétérogènes, n'ont d'individualité propre qu'a l'état cristallisé.

Par la mesure des conductivités équivalentes de leurs solutions

(3) Reihlen et Zimmermann, *Lieb. Ann.*, 1929, t. 469, p. 30.

aqueuses, on peut établir avec certitude que le complexe est dissocié en ses composants. Pour le transport du courant électrique, c'est uniquement la partie saline de la molécule qui intervient, car les solutions aqueuses d'Hexa présentent une résistance du même ordre de grandeur que celle de l'eau distillée. Cependant il est fort probable qu'en solution de forte concentration, la dissociation du complexe soit incomplète.

La mesure des conductivités, effectuée en utilisant des mêmes fractions de molécule grammes de la partie minérale du complexe et du cyanure complexe pur, donne pour les solutions de concentrations usuelles de $n/32$ à $n/1024$ les valeurs résumées dans les tableaux suivants pour $t = 17°$ C :

Nitroprussiate de Na hydraté		Complexe $Fe(CN)^5NONa^2.2Hexa$ hydraté	
Concentration	Conductivité équivalente	Concentration	Conductivité équivalente
$n/32$	70,8	$n/32$	78,5
$n/64$	80,0	$n/64$	83,8
$n/128$	83,6	$n/128$	86,5
$n/256$	89,2	$n/256$	89,2
$n/512$	91,8	$n/512$	91,8
$n/1024$	94,0	$n/1024$	97,6

Pour le cas du ferricyanure de potassium et de son complexe d'addition avec l'Hexa on parvient aux tableaux suivants :

Ferricyanure de K hydraté		$Fe(CN)^6K^3.2Hexa.3H^2O$	
Concentration	Conductivité équivalente	Concentration	Conductivité équivalente
$n/32$	108,4	$n/32$	102,4
$n/64$	113	$n/64$	110
$n/128$	116,1	$n/128$	118
$n/256$	128	$n/256$	128
$n/512$	131	$n/512$	131
$n/1024$	130,8	$n/1021$	130,8

Les valeurs obtenues dans ces deux cas, malgré les faibles différences observées, démontrent bien la fragilité de la liaison de la base dans le complexe puisque à partir de la concentration $n/128$ il y a déjà pratiquement identité des valeurs de la conductivité du sel pur et du complexe. L'amplitude des divergences s'explique aisément par le fait que les sels d'additions ne peuvent pas être préparés avec une pureté aussi grande que celle des sels simples employés pour la comparaison.

A l'état solide, la combinaison de l'Hexa avec le nitroprussiate présente une individualité chimique bien accusée comme le prouve la comparaison de son roentgenogramme avec celui du nitroprussiate cristallisé.

Les caractéristiques des spectres correspondants peuvent se résumer comme suit :

$[Fe(CN)^6NO]Na^2$ hydraté				$[Fe(CN^5NO]Na^2\,2C^6H^{12}N^4$ hydraté			
a en cm.	R en cm.	Intensité	$\frac{\theta}{2}$	*a* en cm.	R en cm.	Intensité	$\frac{\theta}{2}$
49,5	10,2	très intense	5° 49′	53,7	11,0	très faible	5° 47′
—	14,0	très intense	7° 53′	—	13,4	très faible	7°
—	17,0	très intense	9° 28′	—	15,4	intense	8°
—	19,7	très intense	10° 51′	—	17,0	très intense	8° 47
—	26,0	très faible	13° 51′	—	19,0	intense	9° 44′
—	30,0	très intense	15° 36′	—	20,2	intense	10° 18′
—	35,3	faible	17° 45′	—	25,2	très faible	12° 34′
—	38,5	faible	18° 56′	—	34,4	faible	16° 19′

a = distance de la plaque à l'objet.
R = Rayon des franges d'interférence.
$\frac{\theta}{2}$ = angle de diffraction.

Notre étude expérimentale a porté sur les sels suivants :

1° Ferricyanure hétérogène sous la forme du dérivé nitroso avec les cations Li, Na et K;

2° Ferricyanure avec les cations Li, Na et K ;

3° Ferrocyanure hétérogène sous la forme du dérivé nitrito avec le cation Na;

4° Ferrocyanure avec les cations Li, Na et K.

I. — *Ferricyanures hétérogènes.*

1° *Nitroprussiate de sodium* (4). — On parvient ici à la combinaison $[Fe(CN)^5NO]Na^2$ 2Hexa.5-6H^2O. En faisant varier les conditions de cristallisation, nous sommes parvenus uniformément à ce composé. Nous pensons que la combinaison décrite par Ray et Sarkar $[Fe(CN)^5NO]Na^2$ 1 Hexa 11 H^2O n'existe pas, mais que cette composition anormale est le résultat de l'emploi d'une méthode insuffisante pour le dosage d'Hexa.

2° *Nitroprussiate de potassium.* — Nous avons préparé ce sel par dédoublement du nitroprussiate cuivrique par la potasse caustique. On l'isole par concentration dans le vide à la température ordinaire. Le produit d'addition s'obtient par cristallisation en présence d'environ 6 molécules d'Hexa. On isole un produit ayant l'aspect extérieur du produit obtenu avec le sel de Na.

Dosage de fer : Subst., 0,5750 g.; Fe^2O^3, 0,0736 g.; Fe 0/0, 8,95.
Dosage de K : Subst., 0,5750 g.; SO^4K^2, 0,1570 g.; K 0/0. 12,3

(4) Voir détails Thèse GISLON.

Dosage Hexa : Subst., 0,1340 g. ; N^2, 34,4 cm^3 à 0° sous 760 mm. ; N 0/0, 31,6.

N^2 0/0 corresp. à Hexa = 18,2 Nombre de mol. Hexa = 2,0
Hexa 0/0 = 45,4 H^2O 0/0 (calculé) = 8,0
Formule : $[Fe(CN)^5NO]K^2$ 2Hexa $3H^2O$

3° *Nitroprussiate de lithium.* — Le sel s'obtient en dédoublant le nitroprussiate cuivrique par le carbonate de lithium. La réaction est lente, mais après agitation d'une dizaine d'heures, la transformation est presque complète.

Le sel de Li, qui est hygroscopique, s'obtient à l'état cristallisé par évaporation dans le vide sur SO^4H^2 conc. Après mélange avec une solution contenant environ 6 molécules d'Hexa pour une de nitroprussiate de Li, on parvient rapidement à un produit analogue aux précédents :

Dosage de fer : Subst., 0,4176 g. ; Fe^2O^3, 0,0565 g. ; Fe 0/0, 9,30.

Dosage N : Subst., 0,1490 g. ; N^2, 39,2 cm^3 à 0° sous 760 mm. ; N 0/0, 32,90.

Teneur en Hexa : N 0/0 corresp. à Hexa = 19,0 Hexa 0/0 = 47,3, correspondant à : $(Fe(CN)^5NO)Li^2$ 1,99 Hexa.

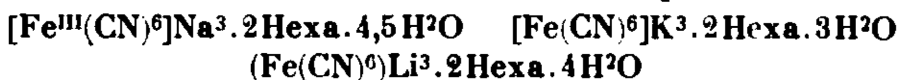
Dosage de l'eau : Par dessiccation très longue à l'étuve entre 80 et 105° on parvient à un poids constant après une perte de 13,5 0/0.

La formule complète devient donc :


$[Fe(CN)^5NO]Li^2.2Hexa.5H^2O$

II. — *Ferricyanures.*

Dans la série des sels de l'anion-ferricyanogène avec les cations Li, Na et K, on parvient à isoler les termes correspondant à la série des combinaisons obtenues avec les nitroprussiates :


$[Fe^{III}(CN)^6]Na^3.2Hexa.4,5H^2O$ $[Fe(CN)^6]K^3.2Hexa.3H^2O$
$(Fe(CN)^6)Li^3.2Hexa.4H^2O$

Ray et Sarkar ont décrit un sel de formule $Fe(CN)^6K^3$ 1 Hexa 9 H^2O que nous n'avons pu reproduire. Il doit sans doute être identique à celui que nous avons obtenu et la composition attribuée par les auteure cités est due à l'emploi de méthodes de dosage insuffisantes.

D'autre part récemment Barbieri (5) a décrit un assez grand nombre de composés d'addition d'Hexa avec les ferricyanures et est parvenu pour les cas ayant fait l'objet de nos recherches à des compositions très semblables et qui sont les suivantes :


$[Fe(CN)^6]Na^3$,2 Hexa.$5H^2O$ $[Fe(CN)^6]K^3.2Hexa.3H^2O$
$[Fe(CN)^6]Li^3.2Hexa.6H^2O$

Le nombre de molécules d'eau d'hydratation est différent dans le cas du sel de Li, mais nous pensons que cette différence s'explique

(5) BARBIERI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1930, t. 60, p. 229.

par la dessiccation à 35-40° à laquelle nous avions soumis notre échantillon.

III. — *Anion ferrocyanogène.*

Les sels de sodium et de potassium de cet anion ne forment pas de produits d'addition avec l'Hexa. Par contre le sel de lithium conduit à la combinaison :



$$[Fe(CN)^6]Li^4.2Hexa.2,5H^2O$$

dont la solubilité est assez faible. La teneur en Li de la solution saturée à 20° est de 2g,57,p ar litre qui est du même ordre de grandeur que celle de la solution saturée de carbonate de Li.

Dans ce cas également la teneur en eau d'hydratation a une valeur vraisemblablement trop faible par suite de la dessiccation à laquelle nous avons soumis le produit avant de l'analyser.

Le ferrocyanure d'ammonium pur, préparé en neutralisant par NH^3 la combinaison d'addition de l'acide ferrocyanhydrique avec l'éther, ne forme pas de composé d'addition avec l'Hexa. Le produit de cristallisation n'est pas autre chose que le sel mixte d'Hexa et d'NH^4 de l'acide ferrocyanhydrique. Nous avons isolé en particulier :



$$(NH^4)\ 2,24 \quad Hexa\ 1,64 \quad H\ 1,64 \quad Fe(CN)^6\ nH^2O$$

dont la composition démontre qu'ici l'Hexa joue le rôle de cation et non pas de molécule neutre fixée par liaison complexe.

IV. — *Ferrocyanures hétérogènes.*

L'amminoferrocyanure et l'aquoferrocyanure de sodium ne nous ont pas conduit à l'obtention de produits d'addition, par contre le nitrito-ferrocyanure préparé d'après la méthode de Hofmann (6) conduit par cristallisation en présence de 6 molécules d'Hexa assez rapidement à l'obtention d'un produit d'addition jaune clair et pulvérulent donnant à l'analyse les résultats suivants :

Dosage de fer : Subst., 0,4644 g. ; Fe^2O^3, 0,0561 ; Fer 0/0. 8,41.
Dosage N (Dumas) : 0,2740 g. ; N^2,66,10 cm^3 ; N 0/0, 30.0.
$[Fe(CN)^5NO^2]Na^4$ 0/0, 46,4 ; Hexa 0/0, 40,0 ; H^2O 0/0, 13,6
d'où la formule : $[Fe(CN)^5NO^2Na^4].2Hexa.5H^2O$

Conclusion.

Les résultats obtenus dans les quatres séries de sels envisagés permettent de conclure à l'existence d'une relation étroite entre l'état de saturation coordinative imparfaite et l'aptitude à former ces produits d'addition.

Il est bien connu que l'aptitude réactionnelle et la stabilité moléculaire des cyanures complexes du fer trivalent est moins grande que celle du ferrocyanure. D'autre part la faible influence exercée par la nature de l'élément alcalin sur la composition du produit d'addition montre que sa composition en est indépendante, puis-

(6) Hofmann, *Ann. Chem.*, 1900, t. **312**, p. 30.

que dans le cas des ferricyanures homogènes ou hétérogènes on parvient à l'obtention d'un type uniforme présentant deux molécules de base pour une molécule saline.

La saturation coordinative du cation Li s'atteint par la fixation d'au moins une molécule d'Hexa dans le cas de sels simples. On devrait observer une variation de la composition du produit d'addition parallèle à l'augmentation du nombre des cations Li dans le cas du passage du nitroprussiate au ferricyanure de Li. Or, comme ce n'est pas le cas avec le cation le plus apte à présenter cet effet, on est en droit de conclure que la formation du produit d'addition est un effet spécifique de l'anion. Nous pensons voir une confirmation de cette affirmation dans la différence existant entre le comportement du ferrocyanure de sodium et celui du nitrito-ferrocyanure de sodium qui conduit à un produit d'addition du type normal par suite de la dissymétrie de l'anion.

L'existence d'un sel du même type s'obtenant avec le ferrocyanure de lithium peut s'interpréter par l'hydratation du cation Li qui l'éloigne de l'anion. Avec les alcalins de rayon ionique plus grand, l'hydratation joue un rôle vraisemblablement négligeable et ces cations sont à considérer comme en liaison serrée avec l'anion de façon à en compléter la saturation coordinative et par là réduire la possibilité de formation de composés d'addition. Les compositions des nombreux complexes décrits assez récemment par Barbieri (7) sont également conformes à notre hypothèse de leur indépendance de la nature des cations. Avec l'anion ferrocyanure cet auteur obtient pour les couples Mg + K, Mg + NH^4, Mg + Na et Ca + K, la fixation d'une seule molécule d'Hexa. Tandis que les mêmes couples alcalins-alcalinoterreux conduisent avec l'anion ferricyanogène à la fixation de deux molécules d'Hexa.

D'autre part, un exemple d'action des cations alcalins des ferrocyanures sur l'aptitude réactionnelle des anions cyanures peut être vu dans les combinaisons décrites par Strömholm (8) qui n'obtient de produits d'addition du cyanure mercurique avec les ferrocyanures que dans le cas des cations K, NH^4 et Rb. Il est vraisemblable en effet que la réalisation de ces composés nécessite une déformation préalable du complexe qui ne peut se réaliser que dans le cas des liaisons serrées entre cation et anion ferrocyanure.

(Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 65. — Action de la lumière sur la floculation des solutions colloïdales en milieu fluorescent. par Augustin BOUTARIC et Jean BOUCHARD.

(24.2.1932.)

Les auteurs étudient l'action qu'exerce sur la floculation des solutions colloïdales, la présence de substances fluorescentes, la cuve contenant le mélange étant soumise à l'action d'une lumière ordinaire

(7) *loc. cit.*

(8) Strömholm, *Zt. anorg. Chem.*, 1914, t. 84, p. 208.

ou d'un rayonnement ultra-violet. Cette accélération est liée à la fluorescence : 1° elle s'atténue ou disparaît sous l'influence de toute cause affaiblissant ou supprimant la fluorescence; 2° elle ne se produit pas lorsque la substance, colorée ou non, introduite dans le colloïde, n'est pas fluorescente. Aussi le phénomène étudié semble-t-il pouvoir être attribué à une action photosensibilisatrice des matières fluorescentes sur la floculation des colloïdes hydrophobes par les électrolytes.

On a quelquefois signalé que certaines radiations lumineuses accéléraient ou retardaient la floculation des solutions colloïdales. Cependant l'un de nous (1) n'a jamais pu constater aucune action des radiations lumineuses ou même d'un rayonnement ultraviolet sur la floculation déterminée par l'introduction d'un électrolyte dans la solution colloïdale de divers colloïdes hydrophobes : sulfure d'arsenic, ferrocyanure de cuivre, résine mastic, gomme-gutte, or, hydrate ferrique, etc...

Il n'en est plus ainsi si l'on introduit dans la solution colloïdale une substance fluorescente. Dans ces conditions nous avons observé dans tous les cas que l'action des radiations lumineuses et surtout ultra-violettes accélère d'une manière parfois considérable la floculation provoquée par l'électrolyte. Dans certains cas même, alors que l'addition d'électrolyte ne provoque aucune floculation dans l'obscurité, on observe que la floculation se produit en quelques minutes sous l'influence d'un rayonnement approprié.

Pour cette étude nous avons adopté le mode opératoire suivant :

Après avoir introduit dans la solution colloïdale une faible quantité de la substance fluorescente (sous une concentration de l'ordre de 1/2000), on ajoute à un volume déterminé de cette solution colloïdale un égal volume de solution électrolytique de concentration convenable et on détermine la durée de floculation : 1° le mélange constitué par la solution colloïdale, la matière colorante et l'électrolyte étant maintenue dans l'obscurité; 2° le même mélange étant soumis à l'action d'une lumière intense ou d'un rayonnement ultra-violet.

Comme rayonnement lumineux nous avons utilisé tout d'abord celui d'une lampe à incandescence de 500 watts privé de ses rayons infra-rouges par passage à travers une cuve de 5 cm d'épaisseur contenant une solution à 5 g. par litre d'acétate de cuivre dans l'eau. La cuve à expérience où se trouve le mélange de solution colloïdale, de matière fluorescente et d'électrolyte est disposée à 35 cm environ de la lampe et elle est elle-même immergée dans une cuve de plus grandes dimensions contenant de l'eau afin de supprimer tout échauffement.

Comme rayonnement ultra-violet nous avons pris celui que fournit une lampe en quartz à vapeur de mercure, tamisé par un verre de Wood ; la solution à étudier est alors introduite dans une cuve en quartz de 0^{cm},5 d'épaisseur disposée à 20 cm de la source.

Dans tous les cas on suit simultanément la floculation, pour la cuve maintenue à l'obscurité et pour celle exposée à l'action de la

(1) A. Boutaric et Mme Y. Manière. *Bull. Acad. R. Belgique*, 1924, p. 571.

lumière par des mesures intermittentes faites, au spectrophotomètre. La durée de floculation de chaque solution est évaluée d'une manière précise par le temps nécessaire pour que l'opacité de la solution atteigne sa valeur limite. Afin d'avoir des mesures comparables dans tous les cas, on a choisi par tâtonnements la quantité d'électrolyte nécessaire pour produire, la floculation en 75 minutes, dans l'obscurité.

Le tableau suivant donne, pour un sol de As^2S^3 (5g,8 p. l.), la durée de la floculation déterminée par quelques électrolytes sous l'influence de la lumière ou des rayons ultra-violets, en présence de fluorescéine, d'éosine et d'érythrosine. Dans tous les cas la quantité d'électrolyte est telle que, dans l'obscurité, la floculation dure 75 minutes.

TABLEAU I.

Durées de floculation de As^2S^3 par divers électrolytes en présence de quelques substances fluorescentes colorées et sous l'influence des radiations.

Électrolyte floculant	Lumière			Ultra-violet		
	Eosine	Fluorescéine	Erythrosine	Eosine	Fluorescéine	Erythrosine
ClLi	55 min.	45 min.	60 min.	25 min.	12 min.	40 min.
ClK	60	45	60	35	12	40
$ClNH^4$	60	50	60	40	15	40

Nous avons vérifié que, dans la limite de durée des expériences, les radiations n'agissent pas sur la floculation en l'absence de substance fluorescente et qu'elles n'agissent pas davantage sur le mélange de la solution colloïdale avec la substance fluorescente en l'absence d'électrolyte.

La dose d'électrolyte nécessaire pour produire la floculation est souvent abaissée d'une manière très considérable. Ainsi en présence de fluorescéine, la dose limite de ClLi provoquant la floculation du sulfure d'arsenic est environ dix fois moindre sous l'influence du rayonnement ultra-violet que dans l'obscurité.

L'action accélératrice des radiations sur la floculation s'atténue et peut même s'annuler lorsque l'électrolyte utilisé pour produire cette floculation appartient à la catégorie des substances antioxygènes qui, comme l'ont établi Francis Perrin et Privault (2), agissent comme inhibitrices vis-à-vis de la fluorescence; c'est le cas de IK, CNSK, $S^2O^3K^2$, etc.

Il en est de même lorsqu'on introduit dans la solution colloïdale une faible quantité (1 0/0) d'une substance antioxygène : tannin, hydroquinone, phénol, paraphénylènediamine, etc.

Par des mesures faites avec le fluoromètre de Francis Perrin nous avons pu constater que l'action photosensibilisatrice exercée par la matière fluorescente sur la floculation du colloïde dépend du pouvoir fluorescent que possède la matière fluorescente dans le mélange où se produit la floculation. Cette action photosensibilisatrice s'atténue lorsqu'on diminue le pouvoir fluorescent soit par l'addi-

(2) Francis PERRIN, *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 1121. — M. PRIVAULT, *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 1120. — Francis PERRIN, *Ann. Phys.*, 1929, t. **12**, p. 169.

tion d'un antioxygène (inhibiteur incolore), soit par l'addition d'une matière colorante dont le spectre d'absorption en solution présente une bande voisine d'une bande d'absorption de la matière fluorescente (inhibiteur coloré), soit par l'accroissement de la viscosité du milieu.

Les substances fluorescentes que nous avons utilisées au début de nos recherches appartenaient à la catégorie des matières colorantes. Récemment, nous avons pu étudier des substances fluorescentes incolores qui ont été mises très obligeamment à notre disposition par la Compagnie Française des produits chimiques et matières colorantes de Saint-Clair-du-Rhône, à qui nous sommes heureux d'exprimer ici tous nos remerciements. Ce sont :

Acide α-naphtol.4.monosulfonique (sel de sodium)
— α-naphtol.3.6.disulfonique (sel neutre de sodium)
— β-naphtol.6.monosulfonique
— β-naphtol.3.6.disulfonique (mono sel de sodium R)
— β-naphtol.6.8.disulfonique (sel de potassium)
— β-naphtol.3.7.disulfonique
— β-naphtol.3.6.8.trisulfonique
— β-naphtylamine.6.8.disulfonique

Ces diverses substances ne donnant que des fluorescences très faibles ou nulles sous l'influence des rayons visibles, nous avons étudié l'action qu'elles exercent sur la floculation uniquement sous l'influence d'une excitation ultra-violette obtenue, comme cela a été indiqué précédemment, avec le rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure tamisé par un verre de Wood.

Dans ces conditions, nous avons constaté une accélération très nette de la floculation du sulfure d'arsenic additionné de ces substances fluorescentes, sous l'influence des rayons ultra-violets. C'est ce que montrent les résultats suivants relatifs à la floculation d'un sol de sulfure d'arsenic (5g,8 p. l.) par ClK, qui donne la durée de floculation en présence d'une certaine concentration (1/2000) en matière fluorescente, la durée de floculation en présence de la même quantité de substance étant toujours de 75 minutes dans l'obscurité.

TABLEAU II.

Durée de floculation de As^2S^3 par ClK en présence de diverses substances fluorescentes incolores et sous l'influence des radiations ultra-violettes.

Nature de la substance fluorescente	Durée de floculation
Esculine	35 min.
Acide α-naphtol.4.monosulfonique sel de sodium	60
— α-naphtol.3.6.disulfonique (sel neutre de sodium)	55
— β-naphtol.6.monosulfonique	50
— β-naphtol.3.6.disulfonique (mono sel de sodium R)	60
— β-naphtol.6.8.disulfonique (sel de potassium)	45
— β-naphtol.3.7.disulfonique	50
— β-naphtol.3.6.8.trisulfonique	35
— β-naphtylamine.6.8.disulfonique	50

(Faculté des Sciences de Dijon, Laboratoire de Chimie-Physique.)

N° 66. — Dosage potentiométrique de faibles quantités d'iodure à côté de fortes quantités de chlorure et de bromure; par R. FLATT et A. BONAME.

(26.2.1932.)

Lorsqu'on soumet un mélange de chlorure, de bromure et d'iodure à l'oxydation fractionnée, l'oxydation de l'iodure en iode sera suivie de l'oxydation de l'iode en chlorure d'iode ClI. Ce n'est qu'après cette deuxième phase que l'oxydation du bromure en brome s'effectue. Pour obtenir un virage net lors du titrage potentiométrique de l'iodure par un oxydant fort, il est avantageux d'opérer en milieu fortement chlorhydrique et d'observer le saut de potentiel correspondant à la formation de ClI. On peut ainsi doser exactement l'iodure, même quand il est accompagné de 1000 équivalents de bromure et de n'importe quelle quantité de chlorure.

En raison de leurs propriétés voisines, la séparation quantitative des chlorure, bromure et iodure présente des difficultés. Il est en particulier difficile de doser un halogénure lorsqu'il se trouve accompagné d'une très grande quantité des deux autres halogénures. Nous exposons dans le présent mémoire nos essais sur le dosage de faibles quantités d'iodure dans des solutions très riches en chlorure et bromure.

Les principales méthodes de dosage de l'iodure dans le mélange des halogénures peuvent être classées en deux groupes. Le premier comprend les méthodes qui sont basées sur l'insolubilité de certains iodures. On peut en effet précipiter l'iodure sous forme d'iodure palladeux, d'iodure cuivreux ou d'iodure thalleux sans que les autres halogénures précipitent. Nous rangeons dans le deuxième groupe les dosages d'iodure par oxydation en iode à l'aide d'un oxydant faible, comme par exemple les sels ferriques, l'acide nitreux, l'acide arsénique, le bichromate. Nous mentionnerons encore une catégorie de méthodes de dosage d'après lesquelles on oxyde l'iodure en iodate, par ex. par le chlore ou l'hypochlorite ou le permanganate, ou encore en iodure de cyanogène,

Une liste complète des différents procédés de dosage de l'iodure a été publiée tout récemment (1).

La potentiométrie ouvre de nouvelles possibilités pour le dosage de l'iodure dans un mélange d'halogénures. On peut envisager une précipitation fractionnée avec des cations donnant des halogénures insolubles, mais pour lesquels le degré d'insolubilité varie suffisamment. Behrend (2) et Janett (3) ont étudié le titrage potentiométrique des trois halogénures avec du nitrate d'argent, Behrend (2) et Müller et Aarflot (4) emploient des sels mercureux. D'autre part,

(1) *Gmelin's Handbuch d. anorg. Chem.*, 1931, 8ᵉ édition; Iode, 1ʳᵉ partie, p. 218-238.

(2) Behrend, *Zeit. physik., Ch.*, 1893, t. 11, p. 486.

(3) Janett, *Studie über elektrometrische and konduktometrische* Titration; Thèse, Zurich, 1922.

(4) Müller et Aarflot, *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 1924, t. 43, p. 874.

il doit être possible de faire une oxydation fractionnée des halogénures avec des oxydants forts, tels que le permanganate, et d'observer à l'aide du potentiomètre le potentiel d'oxydation de la solution pendant le titrage.

Quand on examine ces deux principes potentiométriques, on voit que le titrage par un oxydant offre plus de chances de réussite que la précipitation fractionnée par un sel d'argent. Il suffit pour cela de comparer la solubilité des halogémures d'argent avec les potentiels normaux des halogènes.

Les solubilités sont à 20°

ClAg.........	$1,5.10^{-4}$ g. pour 100 g.	de solution	
BrAg........	$1,1.10^{-5}$ g.	—	—
IAg...........	$3,5.10^{-7}$ g.	—	—

Les potentiels normaux sont (5) :

Cl' $n/1$	→	$1/2\ Cl^2$ $m/1$	+ 1,39	volts
Br' $n/1$	→	$1/2\ Br^2$ $m/1$........	+ 1,066	—
I' $n/1$	→	$1/2\ I^2$ $m/1$.........	+ 0,631	—

D'après les solubilités, on trouve que la différence de potentiel entre deux lames d'argent, dont l'une plonge dans une solution saturée de BrAg, l'autre dans une solution saturée de IAg, est d'environ 93 millivolts tandis que le saut entre les potentiels d'oxydation du brome et de l'iode est de 435 millivolts.

Les expériences de Janett confirment en effet que le titrage potentiométrique avec des sels d'argent donne seulement des résultats satisfaisants pour l'iodure quand le rapport Br : I ne dépasse pas 1 : 1. On a d'ailleurs trouvé que pendant la précipitation de l'iodure d'argent, des quantités appréciables de bromure d'argent sont entraînées, ce qui diminue encore la précision de la méthode.

Le titrage potentiométrique de l'iodure par l'oxydation en iode libre a été étudiée par plusieurs auteurs.

Crotogino (6) titre l'iodure accompagné de faibles quantités de bromure et de chlorure avec du permanganate en milieu faiblement sulfurique. Il observe un saut de potentiel très net quand l'iodure est oxydé en iode. Ses résultats sont cependant d'env. 1 0/0 trop forts, phénomène que l'auteur attribue à une oxydation partielle en iodate.

Müller et Möllering (7) confirment les expériences de Crotogino. En titrant en milieu faiblement chlorhydrique, ils ont observé deux sauts de potentiel. Le premier correspond à l'oxydation de l'iodure en iode, le deuxième, moins net que le premier, se produit quand on a ajouté deux fois plus d'oxydant que l'oxydation en iode n'en exige ; il correspond donc au degré d'oxydation de l'iode dans l'acide hypoiodeux.

Hendrixson (8) et Kolthoff (9) ont pu obtenir des résultats exacts

(5) Foerster, *Elektrochemie wässeriger Lösungen*, 3e édition, p. 643.
(6) Crotogino, *Zeit. anorg. Ch.*, 1900, t. 24, p. 236.
(7) Müller et Möllering, *Zeit. anorg. Ch.*, 1924, t. 141, p. 111.
(8) Hendrixson, *J. Am. chem. Soc.*, 1921, t. 43, p. 14.
(9) Kolthoff, *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 1921, t. 40, p. 532.

en oxydant avec du permanganate l'iodure en iode libre; mais la précision de leur méthode est insuffisante quand l'iodure est accompagné de grandes quantités de bromure ou de chlorure. La même constatation a été faite par Kolthoff (10), en oxydant l'iodure en iode par du bichromate ou de l'iodate.

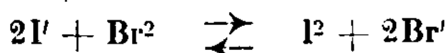
Suivant Hahn et Weiler (11), on peut augmenter la netteté du premier saut de potentiel lorsqu'on titre avec du permanganate en solution sulfurique et en ajoutant du tétrachlorure de carbone. Les auteurs obtiennent des résultats satisfaisants pour l'iodure avec des solutions qui renferment jusqu'à 50 équivalents de bromure ou 600 équivalents de chlorure pour un équivalent d'iodure. Nous spécifierons encore que quelques courbes publiées dans le travail de Hahn et Weiler et qui représentent les titrages d'un iodure accompagné de bromure et de chlorure montrent, après le premier saut et à une distance double du point d'origine, un second saut mal défini dont les auteurs n'ont pas tenu compte.

En juillet 1930, Gorbatscheff et Kassatkina (12) ont publié une étude sur le dosage potentiométrique de l'iodure basé sur l'oxydation de l'iodure en chlorure d'iode par du permanganate en milieu chlorhydrique. D'après les courbes de titrage que donnent ces auteurs, le deuxième saut de potentiel, qui correspond à la formation de CiI, est plus net que le premier, lequel a lieu quand l'iodure est oxydé en iode. On ne trouve aucune indication sur le mode opératoire ni la précision du dosage dans cette publication. Hahn (13), en décembre 1930, s'est occupé de cette même méthode de dosage d'iode, mais il conclut qu'il est généralement préférable d'observer le premier saut de potentiel lors du titrage de l'iodure par du permanganate.

Indépendamment de Gorbatscheff et Kassatkina, nous avons élaboré une méthode de dosage d'iodure à côté de quantités si grandes soient elles de bromure ou de chlorure, qui est basée sur l'oxydation de l'iodure en chlorure d'iode en milieu fortement chlorhydrique. Nos résultats ont été présentés à la séance du 18 juin 1930 de la Section de Strasbourg-Mulhouse de la Société Chimique de France (14). Nous estimons que notre étude ne fait pas double emploi avec les publications de Gorbatscheff et Kassatkina et de Hahn. Nous exposons donc, dans le présent mémoire, nos expériences.

D'après les potentiels normaux des halogènes, on devrait prévoir, pour le titrage potentiométrique d'un iodure à côté d'un bromure, un saut de potentiel très brusque au moment où tout l'iodure est oxydé en iode. La courbe (*a*) dans la figure 1 donne le potentiel qu'on devrait théoriquement observer lors du titrage d'une solution diluée d'iodure avec une solution de brome, si aucune réaction secondaire ne se produisait à côté de la réaction principale :

(10) Kolthoff, *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 1920, t. 39, p. 208.
(11) Hahn et Weiler, *Z. anal. Chem.*, 1926, t. 69, p. 420.
(12) Gorbatscheff et Kassatkina, *Zeit. anorg. Ch.*, 1930, t. 191, p. 104.
(13) Hahn, *Zeit. anorg. Ch.*, 1931, t. 195, p. 74.
(14) *Bull. Soc. chim.* (4) 1930, t. 47, p. 1125. Voir A. Boname, Sur la séparation potentiométrique des halogénures, thèse, Strasbourg, 1931.



$$2I' + Br^2 \rightleftarrows I^2 + 2Br'$$

L'expérience donne une courbe de potentiel très différente (courbe *b* dans la *fig.* 1). Le saut du potentiel au point d'équivalence est for-

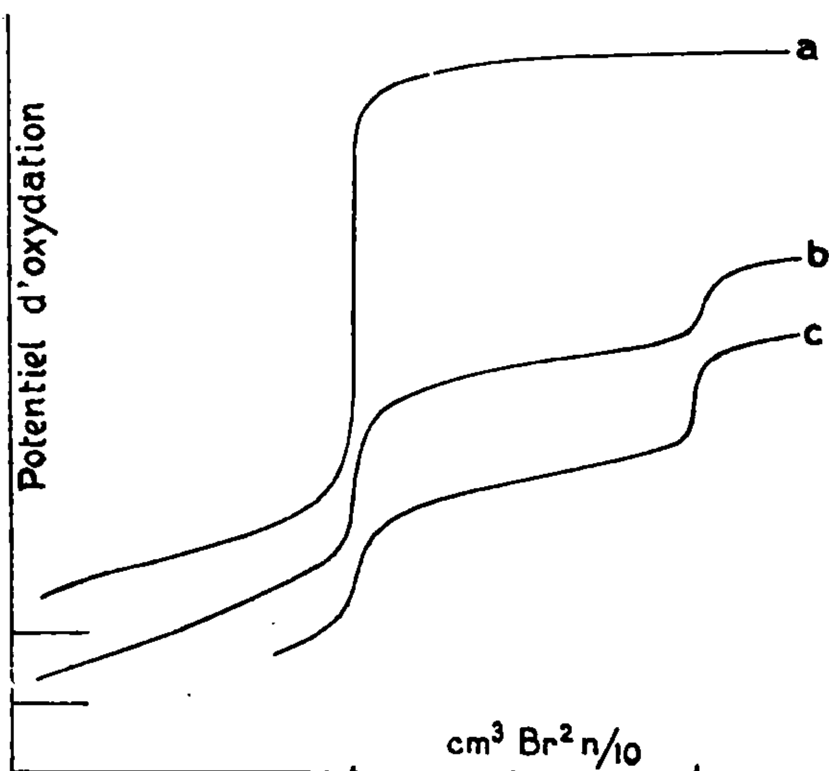


Fig. I.

tement atténué ce qui prouve que certaines réactions secondaires ont lieu, qui influencent le potentiel d'oxydation. On s'en rend d'ailleurs facilement compte quand on ajoute l'eau de brome en excès. Il se produit alors une diminution de coloration de la solution et il apparaît un deuxième saut de potentiel peu net quand on a ajouté 1 Br^2 pour 1 I'.

La courbe (*c*) dans la figure 1 montre la variation du potentiel quand on titre avec du brome une solution centième-normale d'iodure, qui est normale en chlorure. On voit que le premier saut de potentiel est moins net que dans la courbe (*b*) obtenue en l'absence de chlorure; le deuxième saut, par contre, est plus prononcé.

Ce deuxième virage du titrage de l'iodure correspond à l'oxydation de l'iode au degré d'oxydation de l'acide hypoiodeux :



$$I' + Br^2 + H^2O \rightarrow IOH + 2Br' + H^\cdot$$

Le palier de cette deuxième phase de l'oxydation n'apparaît qu'à la condition que la solution renferme des chlorures ou des bromures, preuve que l'oxydation de l'iode en acide hypoiodeux peut seulement se produire lorsque l'acide hypoiodeux peut réagir avec les halogénures suivant l'équation :



$$IOH + Cl' + H^\cdot \rightarrow H^2O + ClI$$

L'affinité de cette dernière réaction est considérable, car le titrage de l'iodure par un oxydant fort, p. ex. le permanganate, en l'absence d'autres halogénures donne un saut de potentiel très brusque au point d'équivalence correspondant à la formation de I^2; la courbe de potentiel ressemble dans ce cas à la courbe (*a*) de la figure 1.

Il s'ensuit que le titrage des halogénures par oxydation fractionnée à l'aide d'un oxydant fort ne donne pas les potentiels d'oxydation nets des halogènes mis successivement en liberté. La courbe de potentiel est déformée par la production d'autres oxydants à côté des halogènes libres. Dans notre cas particulier du dosage de l'iodure à côté des bromure et chlorure, l'oxydation de l'iodure en iode libre sera toujours suivie d'une oxydation de l'iode en CII ou ou BrI, qui précède ou qui se déroule en même temps que l'oxydation du bromure eu brome.

Il résulte de ces considérations deux principes pour le dosage de l'iode :

a) On opérera dans des conditions telles que tous les oxydants formés par des réactions secondaires (CII et BrI) gardent un fort pouvoir oxydant. On peut alors observer, pendant le titrage, le saut du potentiel qui se produit au point d'équivalence de la réaction :



$$I' + 1 \text{ équivalent d'oxydant} \longrightarrow 1/2\, I^2$$

CII et BrI sont de forts oxydants dans des solutions pauvres en Cl' et Br'. Les travaux de Crotogino, Müller et Möllering, Hendrixson, Kolthoff, et Hahn et Weiler ont en effet montré que le titrage potentiométrique de l'iodure suivant ce principe est possible à condition que la teneur de la solution en chlorure et bromure ne soit pas trop élevée.

b) On pourra essayer de favoriser la formation de CII et d'abaisser ainsi son potentiel d'oxydation, afin qu'il reste un écart suffisamment grand entre le potentiel d'oxydation du CII et celui du brome; on pourra ainsi reconnaître, par un saut de potentiel net, le point d'équivalence de la réaction globale :



$$I' + Cl' + 2 \text{ équivalents d'oxydant} \longrightarrow CII$$

C'est dans une solution riche en chlorure qu'on est dans de bonnes conditions pour la formation de CII. Ce deuxième principe de titrage potentiométrique se prêtera donc aux cas où l'on voudra doser très peu d'iodure à côté de grande quantités d'autres halogénures.

Nous avons encore trouvé que l'acidité de la solution influence nettement sur l'allure de la courbe de potentiel. La figure II donne deux titrages d'iodure à côté de 200 équivalents de chlorure. La courbe (*a*) correspond au cas où tout le chlorure se trouve en solution à l'état d'acide chlorhydrique, la deuxième solution [(courbe *b*)] contenait seulement 10 0/0 du chlorure à l'état d'acide chlorhydrique et 90 0/0 à l'état de Cl^2Mg. On voit que, dans la solution fortement acide (*a*), le potentiel d'oxydation se rapproche plus de celui de l'iode que dans le cas (*b*), ce qui prouve que la présence de grandes quantités d'acide favorise l'oxydation de l'iode en chlo-

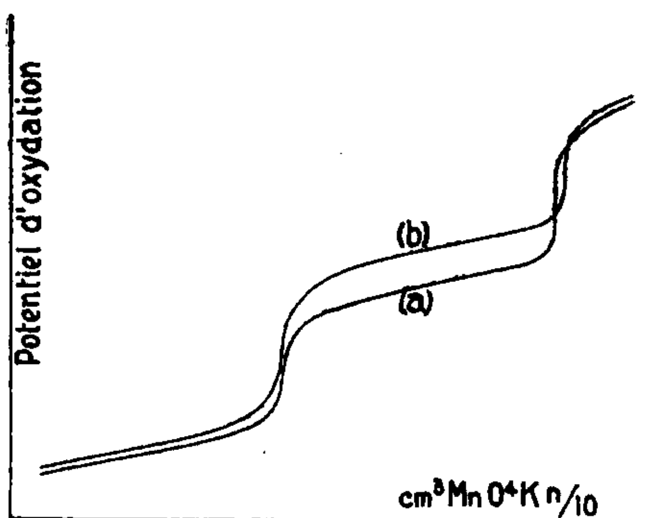


Fig. II.

rure d'iode. Nous admettons avec Schützenberger (15) que cette action de l'acide provient d'une stabilisation du CiI par suite de formation d'acides complexes p. ex. :



$$\mathrm{ClI} + \mathrm{H}^{\cdot} + \mathrm{Cl}' \rightleftarrows [\mathrm{ClI}^2]\mathrm{H}$$

De nombreux composés semblables qui contiennent un anion monovalent formé par trois atomes d'halogènes sont d'ailleurs connus (16).

Il résulte donc que l'iodure accompagné de grandes quantités de bromure et de chlorure doit être titré en solution fortement chlorhydrique, en employant un oxydant fort. On observe dans ces conditions un premier palier pour l'oxydation de l'iodure en iode, suivi d'un faible saut de potentiel (et d'un deuxième) palier dû à l'oxydation de l'iode en ClI, qui se termine par un saut de potentiel très net, avant l'établissement du potentiel d'oxydation du brome libre ou du chlore libre.

Appareillage. — L'appareil de titrage dont nous nous servons, comprend un bécher d'env. 300 cm³, un agitateur à palettes, une électrode de platine, une électrode de comparaison, une résistance (plaque de porcelaine noircie par une couche mince de graphite) un commutateur et un galvanomètre (miliivoltmètre à haute résistance). L'électrode de comparaison est constituée par une lame de platine plongeant dans une solution aqueuse de brome et de bromure de potassium. Elle est reliée avec la solution à titrer par un tube en U renversé rempli avec une solution de ClK et muni des deux côtés d'une plaque en verre aggloméré (tube n° 35 G4 de Schott, Iéna).

Mode opératoire. — Pendant le titrage, il y a formation d'iode

(15) Schützenberger, *C. R.*, 1877, t. 84, p. 389.
(16) Cremer et Duncan, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1857 et 2243.

libre qui pourrait s'évaporer partiellement, ce qui fausserait les résultats. Nous avons trouvé que cet inconvénient est supprimé par addition de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone. Nous avons cependant constaté que le deuxième saut de potentiel est un peu diminué par addition d'un solvant pour les halogènes libres, sans que la netteté du virage soit réduite. Ce n'est que s'il s'agit de titrer de très faibles quantités d'iode qu'il est préférable de ne pas ajouter un tel solvant.

La solution d'iodure (env. 50 à 100 cm³) est additionnée de 20 à 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et d'environ 25 cm³ de CCl^4. On ajoute un peu de permanganate et on règle ensuite la résistance (en augmentant ou diminuant l'épaisseur de la couche de graphite) de façon telle que le galvanomètre montre une forte déviation de l'aiguille. On continue à titrer avec du permanganate en notant la déviation du galvanomètre en fonction de la quantité de permanganate ajoutée.

Exemple :

10 cm³ IK $n/10$ ($f = 1,0000$) + 50 cm³ H^2O + 25 cm³ ClH conc. + 25 cm³ CCl^4 ; titrage par MnO^4K $n/10$ ($f = 0,9875$)

cm³ MnO^4K	Déviation	Δ	cm³ MnO^4K	Déviation	Δ
15,00	10,05		20,16	7,21	0,18
19,00	8,61		20,18	7,04	0,17
19,50	8,36		20,21	6,75	0,29
20,00	7,71		20,23	6,15	0,60
20,02	7,67	0,04	20,20	2,87	3,28
20,05	7,60	0,07	20,28	1,03	1,84
20,07	7,53	0,07	20,31	0,38	0,65
20,10	7,47	0,06	20,34	— 0,02	0,40
20,13	7,39	0,08	22,00	— 2,50	

Virage théorique pour CH .... 20,25 cm³ MnO^4K $n/10$
Virage observé .... 20,25 cm³ MnO^4K $n/10$

Influence du bromure. — Nous avons constaté qu'on obtient la même précision pour le dosage de l'iodure, même si la solution renferme de très grandes quantités de bromure. Nous donnons le titrage d'iodure accompagné de 1000 équivalents de bromure.

Exemple :

1 cm³ IK $n/10$ + 50 cm³ H^2O + 25 cm³ ClH conc. + 12 g. BrK + 25 cm³ CCl^4; [IK] : [BrK] = 1 : 1000
Titrage par du MnO^4K $n/10$ ($f = 0,9875$) ; voir *fig.* III *a*.

cm³ MnO^4K	Déviation	Δ	cm³ MnO^4K	Déviation	Δ
0,50	9,85		1,50	6,69	
0,80	9,05		1,94	5,61	
0,91	8,58		1,97	5,48	0,13
0,94	8,47	0,11	2,00	5,03	0,45
0,96	8,33	0,14	2,03	2,50	2,53
0,99	8,18	0,15	2,05	1,96	0,54
1,02	8,09	0,09	2,08	1,71	0,25
1,05	7,97	0,12	2,11	1,58	0,13
1,08	7,87	0,10	2,50	0,90	

Virage théorique pour CH .... 2,03 cm³ MnO^4K $n/10$
Virage observé .... 2,02 cm³ MnO^4K $n/10$

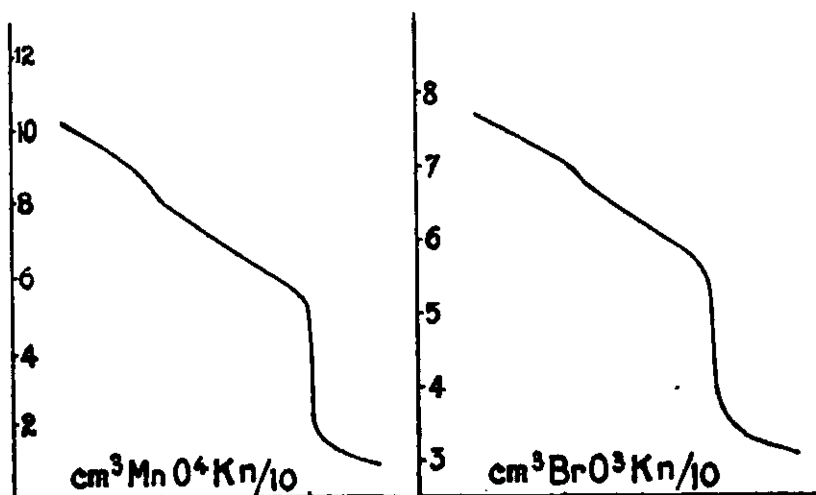


Fig. III (*a* et *b*).

Titrage de l'iodure par du bromate. — Etant donné que la présence de bromure ne diminue en rien la précision du dosage d'iode, on peut tout aussi bien employer comme oxydant une solution de bromate de potassium décinormale à la place du permanganate.

Exemple :

1 cm³ IK $n/10$ + 50 cm³ H^2O + 25 cm³ ClH conc. + 12 g. BrK + 25 cm³ CCl^4; [IK] : [BrK] = 1 : 1000
Titrage par du BrO^3K $n/10$ ($f = 1,0000$); voir *fig.* III *b*.

cm³ BrO^3K $n/10$	Déviation	Δ	cm³ BrO^3K $n/10$	Déviation	Δ
0,42	7,70		1,96	5,55	0,15
0,95	7,10		1,99	5,25	0,30
1,00	7,05		2,04	4,15	1,10
1,09	6,90		2,08	3,70	0,45
1,90	5,70		2,60	3,05	

Virage théorique pour ClI .... 2,00 cm³ BrO^3K $n/10$
Virage observé .... 2,02 cm³ BrO^3K $n/10$

Remarque. — Lorsqu'on titre l'iodure suivant la méthode indiquée ci-dessus, il n'est pas nécessaire d'établir la courbe de potentiel entière. Au point d'équivalence la coloration du tétrachlorure de carbone varie brusquement du violet vers l'incolore ou vers une teinte très légèrement violacée. On peut donc ajouter rapidement le permanganate ou le bromate jusqu'à décoloration presque complète du tétrachlorure. A partir de ce moment, on ajoute l'oxydant goutte à goutte, et on note après chaque addition la position de l'aiguille du galvanomètre.

La variation de la coloration du tétrachlorure au point d'équivalence est tellement nette qu'on obtiendrait dans la plupart des cas des résultats suffisamment précis, en observant seulement la décoloration du tétrachlorure, sans avoir besoin du potentiomètre. Cette façon d'opérer a d'ailleurs déjà été préconisée par Mc Culloch (17)

(17) Mc Culloch, *Chem. News*, 1891 t. 60, p. 259.

en 1891, mais son procédé semble être tombé dans l'oubli; tout récemment, cette méthode a de nouveau été proposée (12), (18), (19).

La méthode potentiométrique ci-dessus se prête au microdosage de l'iode. Il nous a été possible de déterminer quelques millièmes de milligramme d'iode avec une précision de $\pm 0,1\ \gamma$ (20). Le mode opératoire et les résultats obtenus seront décrits dans une publication ultérieure.

N° 67. — Le dosage des ions phosphorique et glycérophosphorique par la méthode mercurimétrique; par M. le Prof.-Dr Al. IONESCO-MATIU et Mme Dr. A. POPESCO.

(24.2.1922.)

La méthode mercurimétrique peut être appliquée avec succès pour le dosage des phosphates et des glycérophosphates, à un même degré d'exactitude que les procédés classiques.

On sait que les méthodes pour le dosage des ions phosphorique et glycérophosphorique, et leurs sels, sont très nombreuses et que toutes ces méthodes utilisent les diverses propriétés de ces composés, parmi lesquelles on trouve surtout la propriété de l'ion phosphorique de précipiter quantitativement avec l'ion magnésium, en milieu ammoniacal, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien PO^4NH^4Mg ou avec l'ion d'uranium ou d'argent à l'état de phosphate d'uranyle $PO^4H(UO^2)$-, ou de phosphate triargentique PO^4Ag^3 .

Très souvent on utilise aussi la propriété de l'ion phosphorique de former des composés colorés avec les sels de molybdène, tungstène, l'hydroxylamine, l'hydroquinone, la glycine (1), etc.

Toutes ces propriétés sont utilisées en pratique et forment la base des méthodes de dosage pour ces ions,

Quoique quelques-unes de ces méthodes, utilisées soit par gravimétrie, soit par voiumétrie ne laissent rien à désirer comme précision, nous croyons intéressant de présenter une nouvelle méthode de dosage volumétrique des ions phosphorique et glycérophosphorique, en employant la mercurimétrie, méthode générale, appliquée avec succès, par nous et nos collaborateurs, au dosage d'autres produits (2).

Principe du dosage.

Le dosage des ions phosphorique et glycérophosphorique, par notre méthode mercurimétrique, repose sur le principe de la mercurimétrie, c.-à-d. précipitation de ces ions par l'ion de mercure, séparation du précipité par centrifugation, le passage de l'ion de

(18) Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 894.
(19) Winkler, *Z. anal. Chem.*, 1932, t. 87, p. 116.
(20) *Bull. Soc. chim.* (4), 1931, t. 49, p. 1195.
(1) *J. Biol. Chem.*, 1924, p. 921 ; *J. Pharm. et Chim.*, 1917, n° 15, p. 171 *Annal. Scient. Univ. Iassy*, 1926, t. 14, p. 353.
(2) *J. Pharm. et Chim.*, 1928 [8], p. 258 ; 1929 [9], p. 570 ; 1931 [13], p. 12.

mercure précipité, en dissolution à l'état de sulfate de mercure et son dosage par volumétrie à l'aide du nitroprussiate de sodium et chlorure de sodium titré.

D'après la quantité de mercure trouvée, on déduit le pourcentage en acide phosphorique, phosphate ou glycérophosphate, à l'aide des équations chimiques de précipitation et facteurs d'équivalence.

Ces dosages sont possibles si la précipitation des ions phosphorique ou glycérophosphorique par l'ion de mercure est quantitative.

On sait en effet que ces précipitations ont lieu, et nos essais ont démontré qu'elles sont même quantitatives dans les conditions de travail, établies par nous.

La technique détaillée sera décrite pour chaque produit dosé, acide phosphorique, phosphates et glycérophosphates.

Réactifs nécessaires. — Pour faire ces dosages, nous avons besoin d'une :

1° Solution de nitrate mercureux à 1 0/0, filtrée après 24 heures de repos. C'est le seul sel de mercure qui précipite quantitativement l'ion phosphorique, comme nous ont montré nos essais ;

2° Solution titrée d'acide phosphorique, de phosphate et de glycérophosphate ;

3° Mélange sulfonitrique formé de 1 volume NO^3H et 2 vol. SO^4H^2.

4° Solution saturée de sulfate de sodium 33 0/0;

5° Solution titrée de chlorure de sodium $n/10$.

6° Solution de nitroprussiate de sodium à 10 0/0.

Technique de dosage pour :

I. *L'acide phosphorique* PO^4H^3. P. M. = 98,064.

Nous avons préparé d'abord une solution d'acide phosphorique. dont le titre, de 2,16 a été établi exactement par la méthode gravimétrique, à l'état de pyrophosphate de magnésium.

De cette solution nous avons pris des quantités croissantes de 0,50 à 1 cm³, auxquelles nous avons ajouté, directement dans l'éprouvette d'un centrifugeur des volumes égaux de la solution de sulfate de sodium, qui empêche des pertes par solubilisation, pendant le lavage du précipité mercureux. A ce mélange on ajoute 5 à 10 cm³ de la solution de nitrate mercureux, qui produit immédiatement un précipité blanc jaunâtre. Après 5 minutes de repos on centrifuge, on décante le liquide surnageant, on lave bien, à trois reprises, à l'eau distillée, en centrifugeant chaque fois. Le précipité est transvasé dans un Erlenmeyer à l'aide du 5 à 20 cm³ du mélange sulfonitrique et de l'eau distillée, on chauffe doucement pour solubiliser le précipité, on complète le volume à 100 cm³, on ajoute quelques gouttes d'une solution de permanganate de potassium à 2 0/0, pour détruire les vapeurs nitreuses et dans la solution claire on précipite l'ion mercureux par 12 gouttes de solution de nitroprussiate de sodium. Il se forme immédiatement un trouble laiteux. Le titrage de l'ion mercurique se fait à l'aide de la solution titrée de chlorure de sodium, qu'on ajoute goutte à goutte à l'aide d'une microburette, la fin de la réaction étant la disparition complète du trouble. D'après la quantité employée de la solution titrée de chlo-

rure de sodium, on déduit la quantité d'acide phosphorique, en sachant que :

$$1 \text{ cm}^3 \text{ ClNa } n/10 = 0{,}0045 \ PO^4H^3 = 0{,}00326 \ P^2O^5.$$

Ce facteur pratique d'équivalence a été établi par nous, en partant d'nne solution titrée d'acide phosphorique.

Le facteur théorique, calculé selon la formule de précipitation $(PO^4H^2)^2Hg^2$ est de 0,004945 $PO^4H^3 = 0{,}00358$ P^2O^5, facteur assez rapproché de celui donné par la pratique.

Voici les résultats d'une série d'expériences :

PO^4H^3	SO^4Na^2 33 0/0	$(NO^3)^2Hg^2$ 1 0/0	ClNa n/10 1 cm³ = 0,0045 PO^4H^3	trouvé	0/0
0,5 cm³ = 0,01085	0,5 cm³	5 cm³	2,4 cm³	0,0108	100
0,75 cm³ = 0,01627	0,75	7,5	3,6	0,0162	—
1 cm³ = 0,0216	1	10	4,8	0,0216	—

Les résultats obtenus sont très bons. Ce procédé de dosage est surtout recommandable quand l'acide phosphorique est mélangé à d'autres acides ou produits, non précipitables par l'ion mercureux, mais qui mettent en défaut la méthode par saturation.

II. *Le phosphate de sodium* $PO^4HNa^2 + 12H^2O$; P. M. = 358.

Pour doser le phosphate de sodium on utilise la même technique, décrite plus haut, en se servant comme étalon d'une solution de phosphate disodique, dont le titre, de 2,118 0/0 a été établi rigoureusement par la méthode gravimétrique, indiquée par le Codex des Etats-Unis, c.-à-d. à l'état de phosphate triargentique.

Après une série de recherches nous avons établi le facteur pratique d'équivalence : 1 cm³ ClNa $n/10 = 0{,}00385$ $PO^4HNa^2 + 12H^2O$, qui se rapproche du facteur théorique qui est de 0,00362 facteur calculé selon la formule de précipitation $(PO^4H^2)^2Hg$.

Voici les résultats d'une série de dosages avec la solution étalon de phosphate :

PO^4HNa^2 sol. 2,118 0/0	SO^4Na^2 33 0/0	$(NO^3)^2Hg^2$ 1 0/0	ClNa n/10 1 cm³ = 0,00385	PO^4HNa^2	trouvé 0/0
0,25 cm³ = 0,00529	0,25 cm³	2,5 cm³	1,36 cm³	0,0053	100
0,50 cm³ = 0,01059	0,50	5	2,74	0,0106	—
0,75 cm³ = 0,01587	0,75	7,5	4,12	0,01585	99,98
1 cm³ = 0,02118	1	10	5,5	0,2117	—

III. *Le phosphate de calcium* (monocalcique)



$$(PO^4H^2)^2Ca + H^2O \ ; \ \text{P. M.} = 270.$$

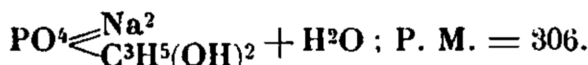
Nous avons procédé de la même manière, mais en utilisant comme étalon une solution de phosphate monocalcique, dont le titre de 1,98 0/0 a été établi par la méthode gravimétrique, à l'état de pyrophosphate de magnésium. Le facteur pratique d'équivalence est : 1 cm³ ClNa $n/10 = 0{,}00434$ et le facteur théorique est : 1 cm³ ClNa $n/10 = 0{,}00454$ ce qui correspondrait à la formule de précipitation : $P^2O^8Hg^3$.

L'autre formule, mentionnée plus haut, donnant un facteur élevé pour ce produit.

Voici les résultats d'une série de dosages :

$(PO^4H^2)^2Ca$	SO^4Na^2 33 0/0	$(NO^3)^2Hg^2$	ClNa *n*/10 1 cm³ = 0,00434	trouvé	0/0
0,5 cm³	0,5 cm³	5 cm³	2,28	0,009895	99,95
0,75	0,75	7,5	3.5	0,01519	—
1	1	10	4,56	0,01979	—

IV. *Le glycérophosphate de sodium*



$$PO^4{<}^{Na^2}_{C^3H^5(OH)^2} + H^2O \; ; \; P. M. = 306.$$

Pour le glycérophosphate de sodium, les codex de divers pays comme : la France, les Etats-Unis, le Japon et la Roumanie ne prévoyent pas une méthode de dosage.

Astruc et Imbert (3) en se basant sur la propriété du glycérophosphate de sodium de se comporter comme un sel bibasique envers la phénolphtaléine et monobasique envers l'hélianthine, recommandent, pour son dosage, la méthode alcalimétrique.

En se basant sur la propriété de l'ion glycérophosphorique de précipiter avec l'ion mercureux, à l'état de glycérophosphate de mercure (4) $PO^4Hg^2-C^3H^5(OH)^2$, nous avons essayé de voir si cette précipitation est quantitative et si l'on peut appliquer notre méthode mercurimétrique pour son dosage. Dans ce but nous avons préparé une solution de glycérophosphate de sodium à 2 0/0, dont le titre a été établi par la méthode alcalimétrique. Avec cette solution nous avons fait nos essais de dosage, selon la technique mentionnée pour les phosphates.

Le précipité obtenu, quand on traite avec le nitrate mercureux est d'une couleur jaune verdâtre et répond, selon Lebeau (5) à la formule $PO^4Hg^2-C^3H^5(OH)^2$ fait vérifié aussi expérimentalement par nous. En effet en établissant pratiquement le coefficient d'équivalence, nous l'avons trouvé de 0,00781 pour 1 cm³ ClNa *n*/10, qui se rapproche du coefficient théorique qui est de 0,07742, selon la formule de précipitation mentionnée par Lebeau.

Voici les résultats d'une série de recherches :

Sol. 2 0/0		SO^4Na^2 2 0/0	$(NO^3)^2Hg^2$ 1 0/0	ClNa *n*/10 1 cm³ = 0,0781	trouvé	0/0
0,5 cm³	= 0,01	0.5 cm³	5 cm³	1.23 cm³	0,009996	99,96
1 cm³	= 0,02	1	10	2.56	0,019993	–
1.5 cm³	= 0,03	1,5	15	3,84	0,03000	---

V. *Le glycérophosphate de calcium* $PO^4Ca-C^3H^5(OH)^2$: P. M. = 228.12.

Pour le glycérophosphate de calcium, les codex ne prévoyent pas une méthode de dosage.

(3) Gérard, *Manipulations de Pharmacie*, édition II-*a*, p. 234.
(4) Lebeau et Courtois, *Traité de Pharmacie chimique.*
(5) Lebeau et Courtois, *Traité de Pharmacie chimique.*

Pour faire son dosage par la méthode mercurimétrique, nous avons préparé une solution, dont le titre de 2,047 0/0 a été établi par la méthode volumétrique (6). Avec cette solution nous avons fait nos essais, selon la technique indiquée pour les phosphates. Comme dans le cas du glycérophosphate de sodium, le précipité blanc, qui se ramasse facilement par centrifugation, répond à la formule PO^4Hg^2-$C^3H^5(OH)^2$.

Le facteur pratique d'équivalence établi par nous est de 0,01132 pour 1 cm³ ClNa $n/10$, qui diffère un peu du facteur d'équivalence théorique qui est de 0,01151, calculé selon l'équation chimique signalée plus haut.

Voici les résultats d'une série de recherches :

Sol. 2,047 0/0	SO^4Na^2 33 0/0	$(NO^3)^2Hg^2$ 1 0/0	ClNa $n/10$ 1 cm³ = 0,001132	trouvé	0/0
0,5 cm³ = 0,01023	0,5 cm³	5 cm³	0,9 cm³	0,010188	99,58
0,75 cm³ = 0,01524	0,75	7,5	1,36	0,01524	—
1 cm³ = 0,02047	1	10	1,8	0,02037	99,54

VI. *Le glycérophosphate de fer* $PO^4 <^{Fe}_{C^3H^5(OH)^2}$; P. M. = 262.

La Pharmacopée roumaine indique un procédé de dosage pour ce produit ; nous l'avons utilisé, daus le but d'établir le titre de la solution employée. En passant 2 g. du glycérophosphate de fer officinal, après dissolution dans 100 cm³ H^2O, nous avons déterminé sou titre par la méthode iodométrique comme suit : on prend 25 cm³ de cette solution à laquelle on ajoute 1,25 g. de IK et 4 cm³ ClH officinal. Après agitation, on laisse en repos une heure, à l'abri de la lumière et ensuite on titre l'iode mis en liberté par l'hyposulfite décinormal en présence de l'amidon comme indicateur.

A l'aide des équations chimiques et en utilisant le coefficient d'équivalence d'hyposulfite, en fer, 1 cm³ $S^2O^3Na^2$ $n/10 = 0,00585$ fer, on déduit le titre de la solution en glycérophosphate de fer, qui est de 1,91 0/0.

Théoriquement le glycérophosphate de fer, selon la formule mentionnée, doit contenir 21,31 0/0 de fer. Le codex roumain et le traité de Hager prévoyent pour le glycérophosphate de fer officinal 14 à 15 0/0 de fer. Le traité de chimie de Lebeau et Courtois prévoit pour le glycérophosphate de fer, une teneur de 21,31 0/0 de fer. Nos essais nous ont démontré qu'il contient 14 0/0 de Fe.

A notre solution de glycérophosphate de fer d'un titre connu, nous avons appliqué la méthode mercurimétrique, selon la technique indiquée pour les phosphates Le précipité de glycérophosphate de mercure est dans ce cas de couleur jaune verdâtre, un peu gélatineux, et se ramasse facilement par centrifugation.

Nos essais nous ont permis d'établir le coefficient pratique d'équivalence du chlorure de sodium en glycérophosphate de fer 1 cm³ ClNa $n/10 = 0,0083$. Selon la formule de précipitation mentionnée plus haut, le coefficient théorique d'équivalence serait 1 cm³ ClNa $n/10 = 0,01322$.

(6) GÉRARD, *Précis de manipulations de Pharmacie*, édition II-*a*, p. 234.

Voici les résultats d'une série d'expériences, déduits selon le coefficient pratique.

Sol. 1,91 0/0	SO^4Na^2 33 0/0	$(NO^3)^2Hg^2$ 1 0/0	ClNa $n/10$ 1 cm³ = 0,0083	trouvé	0/0
0,5 cm³ = 0,00955	0,5 cm³	5 cm³	1,15 cm³	0,0954	99,88
0,75 cm³ = 0,01332	0,75	7,5	1,6	0,01323	99,80
1 cm³ = 0,0191	1	10	2,3	0,01909	99,90

(Laboratoire de chimie pharmaceutique de l'Université de Iassy.)

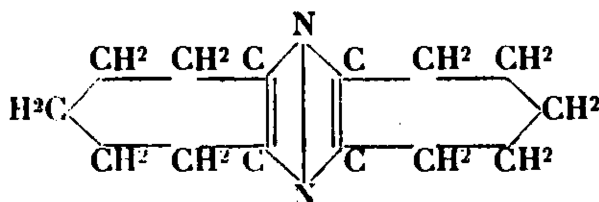
N° 68. — Contribution à l'étude de pipérazines substituées : étude des bis-pentaméthylène pipérazines stéréoisomères (4e mémoire); par MM. GODCHOT et MOUSSERON.

(28.2.1932.)

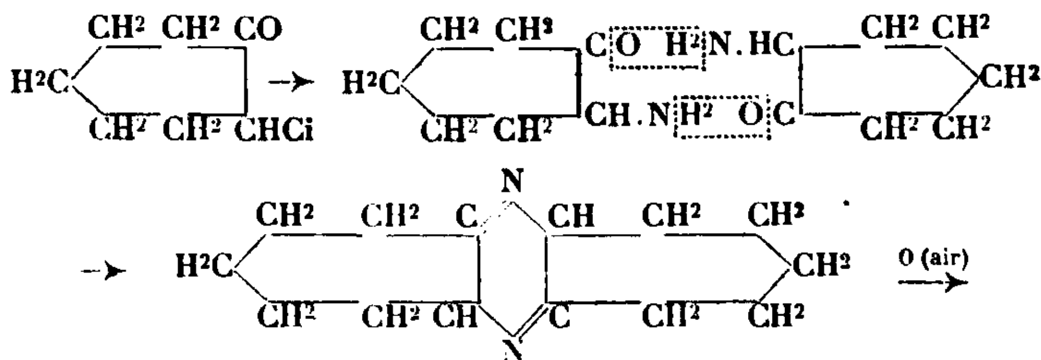
Après avoir préparé les bis-tétraméthylène pipérazines stéréo-isomères (2e mémoire, *Bull. Soc. chim.* (4), 1932, t. 51, p. 360), nous avons cherché à obtenir les pipérazines homologues supérieures de celles-ci, les bis-pentaméthylène pipérazines, $C^{14}H^{26}N^2$, par hydrogénation de la bis-pentaméthylène pyrazine $C^{14}H^{20}N^2$; il a ainsi été possible d'obtenir trois pipérazines substituées sur les cinq prévues par la théorie.

Cependant nous n'avons pu préparer la bis-hexaméthylène pyrazine à partir de la cyclooctanone, alors que les pyrazines dérivant des noyaux en C^6 et C^7 ont pris naissance. L'étude des divers composés nous permettra de les comparer à ceux décrits précédemment.

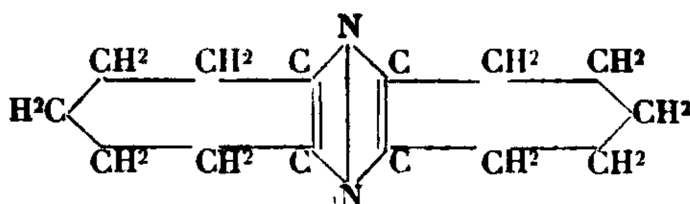
Première partie. — Bis-pentaméthylène pyrazine.



En 1929, l'un de nous et Mlle Cauquil (1) ont donné le mode de formation de ce composé par action de l'ammoniac sur l'α-monochlorocycloheptanone, selon un processus identique à celui indiqué pour la préparation de la bis-tétraméthylène pyrazine.



(1) M. Godchot et Mlle Cauquil, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 126.



La cycloheptanone brute est obtenue par décomposition à 350° dans le vide du subérate de thorium, suivant le procédé de Ruzicka et Brugger (2), l'acide subérique provenant de l'oxydation nitrique de l'acide ricinoléiqne préparé par saponification de l'huile de ricin par la soude. La cycloheptanone pure est isolée ensuite par l'intermédiaire de sa semicarbazone (F. 163-164°) qui par décomposition par l'acide oxalique conduit à la subérone pure, se présentant sous forme d'un liquide (Eb_{760} : 180°).

Nous avons ensuite songé à chlorer cette cétone, en vue de l'obtention de l'α-monochlorocycloheptanone à l'aide de la chlorurée selon le procédé de Béhal et Detœuf comme nous l'avions fait pour préparer l'α-monochlorocyclohexanone, mais aucune chloruration n'est possible par cette méthode, aussi avons-nous adopté la technique de Kötz (3) en traitant la cétone par le chlore en présence de carbonate de calcium ; après extraction à l'éther, évaporation du solvant et distillation dans le vide, cette cétone chlorée se présente sous la forme d'un liquide (Eb_{760} : 98-100°).

La solution de chlorosubérone dans l'alcool absolu est traitée très lentement par l'ammoniac gazeux tout en refroidissant, on abandonne quinze jours et le chlorure d'ammonium se dépose peu à peu ; après l'avoir essoré, l'alcool est distillé et laisse un résidu qui est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué ; cette solution est extraite à l'éther pour éliminer la cétone chlorée n'ayant pas réagi, et la base est précipitée par la potasse ; après extraction à l'éther et distillation du solvant, la pyrazine est recristallisée dans l'acétone. On obtient de beaux prismes jaunes clairs, fusibles à 137-138°, et des queues abondantes de cristallisation brune. Le rendement en bis-pentaméthylène pyrazine est environ de 12 0/0.

Les analyses et la cryoscopie effectuées sur cette base montrent qu'on peut lui donner la formule d'une bis-pentaméthylène pyrazine.

Cryoscopie. — Subst., 1g,652. Benzène, 40g,384. Δt, 0°,96. — P. M. trouvé : 213. — Calculé pour $C^{14}H^{20}N^2$: P. M. 216.

Dosage d'azote. — Subst., 0g,2125 ; N, 24cm³,6 à 20° sous 744 mm. — Trouvé : N 0/0, 12,90. — Calculé pour $C^{14}H^{20}N^2$: N 0/0, 12,96.

Quelques dérivés et divers sels de cette base ont été préparés.

Picrate $C^{14}H^{20}N^2,C^6H^2(NO^2)^3OH$. On l'obtient par addition d'une solution alcoolique d'acide picrique, à la base dissoute dans l'alcool, le précipité obtenu est ensuite recristallisé dans l'alcool.

Dosage d'azote. — Subst., 0g,1415 ; N, 19cm³,9 à 20° sous 744 mm. — Trouvé N 0/0, 15,67. — Calculé pour $C^{14}H^{20}N^2,C^6H^2(NO^2)^3OH$, N 0/0, 15,73.

(2) Brugger, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. 9, p. 346.
(3) Kötz, *Ann. d. chem.*, 1913, t. 400, p. 53.

Le produit analysé est un monopicrate.

Chloroplatinate $[C^{14}H^{20}N^2,ClH]^2Cl^4Pt$. A une solution aqueuse de chlorhydrate de la base, on ajoute du chlorure de platine, le précipité obtenu est essoré et lavé à l'eau.

Dosage du platine. — Subst., 0g,3076, Pt, 0g,070. — Trouvé: Pt 0/0, 22,75. — Calculé pour $[C^{14}H^{20}N^2.ClH]^2Cl^4Pt$: Pt 0/0, 23,15.

Chlorhydrate $C^{14}H^{20}N^2,ClH,2H^2O$. On l'obtient par action de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de base; le composé ainsi formé est lavé à l'alcool, et recristallisé dans l'eau.

Dosage de l'eau. — Subst., 0g,620. Perte à 100°, 0g,078. — Trouvé : H^2O 0/0, 12,58. — Calculé pour $C^{14}H^{20}N^2.ClH,2H^2O$, H^2O 0/0, 12,47.

Dosage ClH (Volhard). — Subst., 0g,395; NO^3Ag *n*/10 utilisé, 13cm³,9. — Trouvé ClH 0/0, 12,83. — Calculé pour $C^{14}H^{20}N^2,ClH$: ClH 0/0, 12,64.

Deuxième partie. — Hydrogénation de la bis-pentaméthylène pyrazine.

On a montré que théoriquement la bis-tétraméthylène pyrazine pouvait fournir cinq stéréoisomères différents dont trois ont été isolés par nous selon le mode d'hydrogénation. Dans l'espoir d'obtenir des résultats analogues nous avons soumis la bis-pentaméthylène pyrazine à divers agents hydrogénants.

§ I. — Hydrogénation par le sodium en milieu alcoolique.

La bis-pentaméthylène pyrazine dissoute dans l'alcool éthylique absolu est traitée par le sodium; la solution est ensuite évaporée dans le vide et l'éthylate de sodium dissous dans l'eau; après distillation on extrait à la benzine et évapore le solvant, le résidu repris par l'alcool fournit par concentration des cristaux fusibles à 137°, montrant qu'il n'y a pas eu réduction de la pyrazine en pipérazine.

Nous avons pensé à élever la température durant l'hydrogénation par le sodium, en remplaçant l'alcool éthylique par l'alcool amylique et opérant à l'ébullition; poursuivant l'extraction comme précédemment on parvient à la même pyrazine.

Ces faits montrent la différence existant entre les deux chaînes tétra- et pentaméthyléniques; par action du sodium en milieu alcool éthylique la bis-tétraméthylène pyrazine donne en effet une bis-tétraméthylène pipérazine (F. 132-133°).

§ II. — Hydrogénation en présence de platine catalytique.

Dans un ballon muni d'une tubulure réunie à un gazomètre d'hydrogène, on place :

Bis. pentaméthylène pyrazine...........	4 g.
Acide acétique crist.	20 g.
Platine catalytique.......................	2 g.

La quantité théorique d'hydrogène (six atomes par molécule-gramme), soit $1^{l},200$, est fixée après cinq heures d'agitation. L'acide acétique est ensuite distillé dans le vide et le résidu repris par l'eau et alcalinisé par la soude; une petite quantité de pyrazine ayant échappé à l'hydrogénation est séparée et le filtrat acidifié par l'acide chlorhydrique, additionné de nitrite de sodium; le produit de la nitrosation est dissous dans l'alcool absolu ; par cristallisation fractionnée il est possible de séparer divers dépôts cristallins à points de fusion différents qui recristallisés dans l'alcool méthylique ont fourni les caractéristiques suivantes :

1re fraction. — ($0^{g},250$), très peu soluble dans l'alcool absolu, se décompose vers 230° avant de fondre.

2e fraction. — (1 g.), prismes peu solubles dans l'alcool absolu F. 186-187°.

3e fraction. — ($0^{g},500$), aiguilles très solubles dans l'alcool absolu F. 148-149°.

Il a été procédé ensuite à l'analyse de ces diverses fractions.

Dérivé F. 230° (déc.). — Subst., $0^{g},063$; $SO^{4}H^{2}$ $n/10$, $8^{cm^3},9$ (4). — Trouvé : N 0/0 19,77. — Calculé pour $C^{14}H^{24}N^{4}O^{2}$: N 0/0, 20,00.

Dérivé F. 186-187°. — Subst. $0^{g}118$; N, $20^{cm^3},2$ à 18° sous 762 mm. — Trouvé : N 0/0, 19,74. — Calculé pour $C^{14}H^{24}N^{4}O^{4}$: N 0/0, 20,00.

Dérivé F. 148-149°. — Subst., $0^{g},0975$; N, $16^{cm^3},9$ à 18° sous 760 mm. — Trouvé : N 0/0; 20,18. — Calculé pour $C^{14}H^{24}N^{4}O^{2}$: N 0/0, 20,00.

Ces analyses nous permettent donc de supposer que ces trois corps sont les dérivés nitrosés de bis-pentaméthyiène pipérazines stéréoisomères; afin de le confirmer nous avons effectué leur décomposition par l'acide chlorhydrique.

Chacun des dérivés dinitrosés est décomposé au bain-marie bouillant durant une heure par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique au tiers ; après reprise par l'eau on alcalinise par la potasse, on extrait à l'éther et distille le solvant ; le résidu est dissous dans l'acétone bouillant ; par cristallisation on sépare les bis-pentaméthylène pipérazines stéréoisomères.

Au dérivé dinitrosé se décomposant vers 230°, correspond une base F. 74-75°.

Au dérivé dinitrosé F. 136-187° correspond une base F. 100-101°.

Au dérivé dinitrosé F. 148-149° correspond une base F. 58-59°.

L'analyse de ces bases et leurs dérivés nous confirmera plus loin qu'elles sont bien des bis-pentaméthyiène pipérazines stéréoisomères.

En résumé, si l'hydrogénation de la bis-pentaméthylène pyrazine n'a pu être réalisée par nous, par le sodium soit en présence d'alcool éthylique, soit en présence d'alcool amylique bouillant comme dans le cas de la bis-tétraméthylène pyrazine, la fixation de six atomes d'hydrogène par molécule-gramme de bis-pentaméthylène pyrazine en présence de platine, nous conduit à trois bis-pentaméthylène pipérazines stéréoisomères.

(4) La substance a été détruite par kjeldahlisation en présence d'oxalate de potassium, et l'ammoniac ainsi formé entraîné dans un appareil PARNAS et WAGNER et titré par $SO^{4}H^{2}$ $n/10$, en présence de rouge de méthyle.

Troisième partie. — Etude des bis-pentaméthylène pipérazines.

§ I. — Bis-pentaméthylène pipérazine α (F. 74-75°).

Cette base est obtenue comme nous l'avons indiqué par décomposition de son dérivé dinitrosé par l'acide chlorhydrique mais les rendements sont faibles ; elle est très soluble dans la plupart des solvants et l'alcool absolu seul a été utilisé pour la recristallisation ; de plus elle est fortement hygroscopique.

Détermination de l'alcalinité. — L'indicateur est l'hélianthine, et la solution titrante SO^4H^2 $n/20$ est versée à la microburette.

Subst., 0g,022; SO^4H^2 $n/20$, 4cm³,1 (5). — Trouvé : 0g,0225.

Ce résultat nous fixe sur le poids moléculaire de la bis-pentaméthylène pipérazine.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Subst., 0g,044 ; SO^4H^2 $n/20$, 8cm³,1 (6). — Trouvé : N 0/0, 12,72. — Calculé pour $C^{14}H^{26}N^2$: N 0/0, 12,61.

Chloroplatinate $C^{14}H^{26}N^2,2ClH,Cl^4Pt$. On l'obtient par addition de chlorure de platine à une solution très concentrée de base dissoute dans le minimum d'acide chlorhydrique ; le sel précipite par addition d'alcool.

Dosage du platine. — Subst., 0g,127 ; Pt, 0g,039. — Trouvé : Pt 0/0, 30,70. — Calculé pour $C^{14}H^{26}N^2,2ClH,Cl^4Pt$: Pt 0/0, 30,85.

D'autres constantes en particulier la solubilité de l'urate de cette pipérazine, n'ont pu être déterminées, la quantité de base obtenue étant réduite.

§ II. — Bis-pentaméthylène pipérazine β (F. 100-101°).

Cette substance se présente sous la forme de cristaux prismatiques incolores, non déliquescents, très amers, très faiblement solubles dans l'eau, cristallisant facilement dans l'acétone.

Détermination de l'alcalinité. — Le dosage est effectué en présence d'hélianthine, la pipérasine étant bibasique vis-à-vis de cet indicateur.

Subst., 0g,040 ; SO^4H^2 $n/20$, 7cm³,4 (7). — Trouvé : 0g,0405.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Subst., 0g,051 ; SO^4H^2 $n/20$, 9cm³,2 (8). — Trouvé : N 0/0, 12,62. — Calculé pour $C^{14}H^{26}N^2$: N 0/0, 12,61.

(5) 1000 cm³ SO^4H^2 n correspondent à 111 g. de bis-pentaméthylène pipérazine en présence d'hélianthine.

(6) La substance a été kjeldahlisée, et l'ammoniac entraîné dans l'appareil de Parnas et Wagner et titré par SO^4H^2 $n/20$ en présence de rouge de méthyle.

(7) 1000 cm³ SO^4H^2 n correspondent à 111 g. de bis-pentaméthylène pipérazine en présence d'hélianthine.

(8) Après kjeldahlisation, l'ammoniac formé est entraîné dans l'appareil Parnas-Wagner, et titré par SO^4H^2 $n/20$, en présence de rouge de méthyle.

Le dosage de l'azote et la détermination de l'alcalinité prouvent que la substance est bien une bis-pentaméthylène pipérazine.

Quelques dérivés de la base β (F. 100-101°) ont été préparés et analysés.

PICRATE $C^{14}H^{26}N^{2},2C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$. On l'obtient en mélangeant deux solutions alcooliques d'acide picrique et de base ; le précipité jaune est essoré et lavé à l'alcool ; recristallisé dans ce solvant il se présente sous la forme d'aiguilles jaunes fusibles à 165°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Subst., 0g,092 ; HONa $n/10$, 10cm3,6 (9). — Trouvé : N 0/0, 16,13. — Calculé pour $C^{14}H^{26}N^{2},2C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$: N 0/0, 16,47.

Le produit analysé est donc un dipicrate.

CHLOROPLATINATE $C^{14}H^{26}N^{2},2ClH.Cl^{4}Pt$. Il est préparé par action du chlorure de platine sur une solution neutre concentrée de chlorhydrate de la base ; le précipité cristallin obtenu est recristallisé dans l'eau. Les cristaux en aiguilles se décomposent par chauffage vers 250° et ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

Dosage du platine. — Subst., 0g,300 ; Pt 0g,091 ; Pt 0/0, 30,33. — Calculé pour $C^{14}H^{26}N^{2},2ClH,Cl^{4}Pt$: Pt 0/0, 30,85.

CHLORHYDRATE $C^{14}H^{26}N^{2},2ClH,8H^{2}O$. Ce sel est obtenu par action de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de base ; le précipité est lavé à l'alcool et recristallisé dans l'eau ; il se dépose des cristaux prismatiques infusibles peu solubles dans l'eau.

Dosage $H^{2}O$. — Subst., 0g,160. Perte à 100°, 0g,052. — Trouvé : $H^{2}O$ 0/0, 32,45. — Calculé pour $C^{14}H^{26}N^{2},2ClH,8H^{2}O$: $H^{2}O$ 0/0, 32,80.

Dosage ClH. — Subst., 0g,108 ; $NO^{3}Ag$ $n/10$, comb., 7cm3,3. — Trouvé : ClH 0/0, 24,66. — Calculé pour $C^{14}H^{26}N^{2},2ClH$: ClH 0/0, 24,74.

Le dichlorhydrate analysé cristallise donc avec huit molécules d'eau.

Nous avons en outre cherché à déterminer la solubilité de l'urate de cette nouvelle pipérazine ; après contact de la base et de l'acide en présence d'eau à 15°, 50 g. de filtrat ne laissent qu'un résidu de 0g,033, correspondant à une solubilité d'une partie d'urate pour 1510 parties d'eau à 15° (10). L'acide urique est donc peu soluble dans une solution aqueuse de cette base.

§ III. — BIS-PENTAMÉTHYLÈNE PIPÉRAZINE γ (F. 58-59°).

Cette base obtenue par décomposition du dérivé dinitrosé (F. 148-149°) par l'acide chlorhydrique, est très soluble dans la plupart des solvants, alcool, acétone, chloroforme, benzène, etc., peu soluble dans l'eau ; elle est hygroscopique, possède une amertume prononcée et se carbonate facilement à l'air ; son analyse a été

(9) Après kjeldahlisation, on procède au dosage de l'azote ammoniacal par la méthode de RONCHÈSE au formol.

(10) La solubilité de la base dans l'eau à 15° est de 1 partie pour 3570 parties d'eau.

effectuée après dessiccation sur plaque poreuse dans le vide sulfurique.

Détermination de l'alcalinité. — La substance étant bibasique en présence d'hélianthine, nous avons choisi cet indicateur pour le dosage.

Subst., $0^g,045$; SO^4H^2 $n/20$, $8^{cm^3},1$ (11). — Trouvé : $0^g,045$.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Subst., $0^g,048$; SO^4H^2 $n/20$, $8^{cm^3},8$. — Trouvé : N 0/0, 12,88. — Calculé pour $C^{14}H^{26}N^2$: N 0/0, 12,61.

Le pourcentage d'azote ainsi que l'alcalinité indiquent que le produit analysé est bien une bis-pentaméthylène pipérazine.

Picrate $C^{14}H^{26}N^2,2C^6H^2(NO^2)^3OH$. Il est obtenu par action de l'acide picrique sur la base en milieu alcoolique; après recristallisation dans l'alcool, il se présente sous forme d'aiguilles se décomposant vers 220° avant de fondre.

Dosage d'azote (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., $0^g,075$; SO^4H^2 $n/10$, $8^{cm^3},8$. — Trouvé : N 0/0, 16,42. — Calculé pour $C^{14}H^{26}N^2,2C^6H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 16,47.

Le composé analysé est donc bien un dipicrate.

Chloroplatinate $C^{14}H^{26}N^2,2ClH,Cl^4Pt$. Le précipité obtenu par action du chlorure de platine sur une solution concentrée de chlorhydrate de la base, est soumis à une recristallisation dans l'eau. Ce sel se décompose vers 230°, et cristallise sans molécule d'eau.

Dosage du platine. — Subst., $0^g,135$; Pt, $0^g,041$. — Trouvé : Pt 0/0, 30,37. — Calculé pour $C^{14}H^{26}N^2,2ClH,Cl^4Pt$: Pt 0/0, 30,85.

Chlorhydrate $C^{14}H^{26}N^2,2ClH,8H^2O$. Ce dérivé est préparé par action de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de base, le précipité essoré et lavé à l'alcool, est recristallisé dans l'eau ; ce sel est très soluble dans l'eau et se décompose par chauffage vers 250°.

Dosage H^2O. — Subst., $0^g,130$. Perte à 100°, $0^g,042$. — Trouvé : H^2O 0/0, 32,30. — Calculé pour $C^{14}H^{26}N^2,2ClH,8H^2O$: H^2O 0/0, 32,80.

Dosage ClH. — Subst., $0^g,098$; NO^3Ag $n/10$. comb., $6^{cm^3},6$. — Trouvé : ClH 0/0, 24,58. — Calculé pour $C^{14}H^{26}N^2,2ClH$: ClH 0/0, 24,74.

Le dichlorhydrate analysé possède donc huit molécules d'eau de cristallisation.

Enfin nous avons déterminé la solubilité de l'urate de la bis-pentaméthylène pipérazine γ en mettant l'acide urique et la base en présence d'eau à 15° ; 8 g. de filtrat laissent un résidu sec de $0^g,325$, correspondant ainsi à une solubilité de 1 partie d'urate dans 24,6 parties d'eau à 15°. Cette nouvelle pipérazine est donc non seulement un meilleur dissolvant de l'acide urique que l'isomère β mais aussi que la pipérazine elle-même dont une partie d'urate est soluble dans 47 parties d'eau à 15°.

* * *

En résumé, l'étude de la solubilité des urates des bis-tétraméthylène pipérazines et des bis-pentaméthylène pipérazines stéréoiso-

(11) 1000 cm^3 SO^4H^2 n correspondent à 111 g. de bis-pentaméthylène pipérazine en présence d'hélianthine.

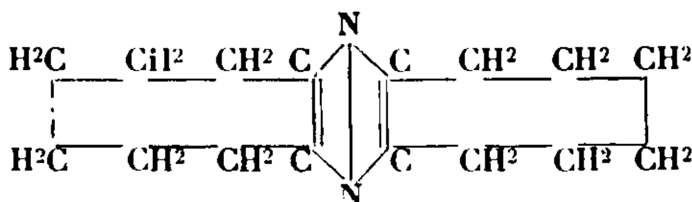
mères montre que cette propriété ne dépend pas uniquement du cycle auxquelles elles appartiennent, mais aussi de la position des substitutions polyméthyléniques dans l'espace ; les chiffres suivants le prouvent :

	Parties d'eau à 15° pour solubiliser 1 p. d'urate
$C^{12}H^{22}N^2$ α (P.F. = 133°)	101
$C^{12}H^{22}N^2$ β (P.F. = 106°)	57
$C^{12}H^{22}N^2$ γ (P.F. = 63°)	36,5
$C^{14}H^{26}N^2$ β (P.F. = 100°)	1510
$C^{14}H^{26}N^2$ γ (P.F. = 58°)	24,6
Hydrate de pipérazine	47

Deux des nouvelles pipérazines substituées isolées ont donc un pouvoir dissolvant de l'acide urique supérieur à celui de la pipérazine ordinaire.

Essais d'obtention de la bis-hexaméthylène pyrazine.

Il nous a paru intéressant d'essayer d'obtenir la bis-hexaméthylène pyrazine par action de l'ammoniac sur l'α-monochlocyclooctanone ; par un mécanisme déjà indiqué pour les cétones en C^6 et C^7 on devrait parvenir au composé :



La cyclooctanone, point de départ de ces nouvelles recherches, est obtenue à partir de l'acide azélaïque ; celui-ci est préparé par oxydation permanganique de l'acide ricinoléique suivant la méthode de Maquenne (12) ; par décomposition à 350° dans le vide selon la technique de Ruzicka et Brugger (13), l'azéalate de thorium donne l'azélaone impure ; après passage à l'état de semicarbazone (F. 167-168°) et décomposition par l'acide oxalique, la cyclooctanone se présente sous la forme d'un solide F. 34° et Eh_{760} : 196-197°, résultats analogues à ceux indiqués par M. Godchot et Mlle Cauquil (14).

L'α-monochlorocyclooctanone a été obtenue ensuite par nous, par chloruration directe à froid en présence de carbonate de calcium selon le procédé de Kötz (15) ; après extraction à l'éther et évaporation du solvant, on prélève par distillation dans le vide sous 6 mm. le liquide passant entre 95 et 100° ; une deuxième distillation permet d'obtenir la cétone chlorée pure (Eb_6 : 96-98°) avec un rendement de 78 0/0.

(12) Maquenne, *Bull. Soc. chim.*, 1899 (3), t. **21**, p. 1061.
(13) Ruzicka et Brugger, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 393.
(14) M. Godchot et Mlle Cauquil, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 962.
(15) Kötz, *Ann. d. Chem*, 1913, t. **400**, p. 53.

Le dosage du chlore a été effectué par le procédé de Baubigny et Chavanne.

Subst., 0g,236 ; ClAg, 0g,210. — Trouvé : Cl 0/0, 21,98. — Calculé pour $C^8H^{13}OCl$: Cl 0/0, 22,11.

La réfraction moléculaire a été déterminée et a conduit aux résultats suivants :

$D_{15} = 1,1370$ $n_D^{14,5} = 1,4938$
R.M. trouvée = 41,36 R.M. calculée pour $C^8H^{13}OCl$ = 41,82

Ces chiffres ont une concordance suffisante pour pouvoir affirmer que le produit analysé est bien l'α-chlorocyclooctanone.

Cette cétone chlorée en solution dans l'alcool absolu est traitée par un courant lent de gaz ammoniac tout en refroidissant ; en abandonnant trois semaines, la solution jaunit et du chlorure d'ammonium se dépose ; on l'essore et on évapore la liqueur alcoolique. le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, après extraction à l'éther, la solution aqueuse additionnée de potasse est agitée avec l'éther, celui-ci évaporé, abandonne un résidu jaune, brunissant fortement par la suite même à l'obscurité, incristallisable, se décomposant par distillation dans le vide, ne fournissant pas de picrate, réduisant les sels d'or et de platine, et ne donnant pas de chlorhydrate.

Ce fait est à rapprocher des résultats obtenus avec la cyclopentanone et les *m*- et *p*-méthylcyclohexanones, avec lesquelles il se forme aussi uniquement des composés de forte condensation incristallisables. La bis-hexaméthylène pyrazine n'a donc pu être obtenue par ce procédé, et d'autres essais plus ou moins modifiés ont restés infructueux.

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

N° 11. — Contribution à l'étude de pipérazines substituées : Amino-alcools (5e Mémoire) ; par M. MOUSSERON.

(28.2.1932.)

Nous avons préparé une série d'amino-alcools nouveaux, possédant à la fois le noyau pipérazinique et des cycles hydroaromatiques en C^5, C^6, C^7, C^8 et indénique fixés à l'azote. Ces composés ont été obtenus par action sur l'hydrate de pipérazine, soit de l'*o*-chlorocyclopentanol, cyclohexanol..., soit de l'époxycyclopentane, cyclohexane... ; cette nouvelle classe de substances a fourni deux séries de corps, mono- ou disubstitués à l'azote pipérazinique, certains paraissant doués d'un pouvoir anesthésique local assez prononcé. Enfin, la condensation de la pipérazine et de l'*o*-chlorocyclohexanone conduit à une amino-cétone qui, réduit, fournit les amino-alcools stéréoisomères correspondants.

Généralités.

I. — Dans une étude sur la condensation de l'acide 4-chloro 3-nitrophénylarsinique, avec des substances diaminées, E. Fourneau

et A. Funke (1) ont montré que si l'on effectue la réaction entre le sel de sodium de l'acide et le chlorhydrate de la base en milieu aqueux, une seule des deux fonctions aminées intervient et le dérivé monosubstitué prend surtout naissance.

T. Moore, M. Boyle et V. Thorn (2) ont obtenu l'acide pipérazino-acétique, par action du chloracétate d'éthyle sur la pipérazine puis saponification de l'éther éthylique, mais ce procédé donne toujours un rendement médiocre en dérivé monosubstitué ; de plus quand on fait agir les dérivés monohalogénés sur la pipérazine, on obtient généralement des composés disubstitués.

En 1929, Krassuski et Kosensko (3) ont préparé des amino-alcools résultant de l'action d'oxydes d'éthylène sur la pipérazine ; c'est ainsi que ces auteurs sont parvenus à préparer entre antres la 1.4-bis-(2'-méthylpropanol)-pipérazine, la 1.4-bis-(2'-méthylbutanol)-pipérazine, Kusner (4) obtient dans des conditions identiques un dérivé disnbstitué amino-alcool par action de l'oxyde d'isosafrol sur la pipérazine.

Dans un travail récent, E. Fourneau et C. Barrelet (5) ont donné une méthode générale de préparation des pipérazines mono-substituées (amino-alcools) par traitement de la pipérazine en excès par les oxydes d'éthylène, avec des rendements de 50 à 70 0/0 ; de nombreux corps nouveaux ont ainsi pris naissance, et certains d'entre eux peuvent être considérés comme des anesthésiques locaux, telles sont : le pipérazine-diméthyléthylcarbinol, le pipérazine-butyloxy-méthyl-méthyl-carbinol, le pipérazine-méthylbenzylcarbinol, le pipérazine-phénoxydiméthylcarbinol, etc...

Tout dernièrement, E. Fourneau et B. Samdahl (6) ont étudié d'antres amino-alcools disubstitués contenant des radicaux aliphatiques, en vue de déterminer leur valeur anesthésique, mais la plupart de ces substances sont irritantes pour les muqueuses.

II. — Dans une première partie de notre travail (voir *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **51**, p. 349, 528 ; 1932), nous avons préparé quelques dérivés de la pipérazine par fixation au carbone de chaînes acycliques ou polyméthyléniques, et étudié certains stéréoisomères ; dans cette deuxième partie, nous envisagerons l'obtention de quelques composés substitués à l'azote du noyau pipérazinique et nous nous consacrerons en particulier à l'étude des nouveaux amino-alcools obtenus.

Les substitutions à l'azote de la pipérazine peuvent fournir deux séries de corps par mono ou disubstitution, mais les premières présentent une certaine difficulté d'obtention même en opérant avec un excès de pipérazine.

(1) E. Fourneau et A. Funke, *Bull. Soc. Chim.*, 1928 (4), t. 43, p. 892.
(2) T. Moore, M. Boyle et V. Thorn, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 39.
(3) Krassuski et Kosensko, *Chem. Centr. Blatt.*, 1929, p. 2194.
(4) Kusner, *Chem. Centr. Btatt.*, 1929, p. 2194.
(5) E. Fourneau et C. Barrelet, *Bnll. Soc. Chim.*, 1929 (4), t. 45, p. 1172. — C. Barrelet, Th. Univ. Paris 1929.
(6) E. Fourneau et B. Samdahl, *Bull. Soc. Chim.*, 1930 (4), t. 47, p. 1003.

Nous avons pensé obtenir certains amino-alcools cyclaniques dérivés de la pipérazine possédant des noyaux hydrocycliques en C^5, C^6, C^7, C^8 et celui de l'indène par action de l'*o*-chlorocyclopentanol..., ou des oxydes correspondants, époxycyclopentane..., sur l'hydrate de pipérazine en excès.

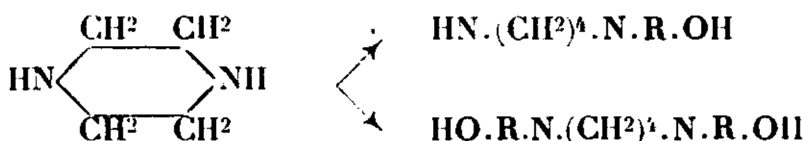
Il a été ainsi possible de préparer des amino-alcools nouveaux, dont l'étude sera examinée dans la suite de ce travail.

(2' cyclopentanol) N pipérazine	1-4 *bis* (2' cyclopentanol 2') N pipérazine
(2' cyclohexanol) N pipérazine	1-4 *bis* (2' cyclohexanol 2') N pipérazine
(2' cycloheptanol) N pipérazine	1-4 *bis* (2' cycloheptanol 2') N pipérazine
(2' cyclooctanol) N pipérazine	1-4 *bis* (2' cyclooctanol 2') N pipérazine
(β-indène-ol) N pipérazine	1-4 *bis* (β-indène-ol β) N pipérazine

Amino-alcools cyclaniques dérivés de la pipérazine.

Nous venons de voir que divers auteurs ont entrepris la préparation d'amino-alcools, acycliques pour la plupart, dérivant du noyau pipérazinique, mais aucun d'eux n'a obtenu d'amino-alcools pipéraziniques possédant un noyau cyclanique en C^5, C^6, C^7, C^8, et indénique; aussi nous sommes-nous proposés d'envisager cette étude (7).

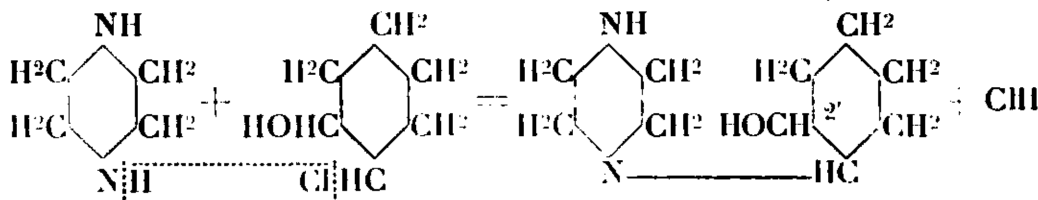
Deux séries de corps peuvent être préparés, les uns étant des dérivés monosubstitués, les autres des dérivés disubstitués de la pipérazine :



R représentant le noyau cyclanique en C^5, C^6, C^7, C^8, moins deux atomes d'hydrogène, l'un étant remplacé par un oxydryle en position ortho par rapport à l'azote de la pipérazine, l'autre étant substitué par le noyau pipérazinique.

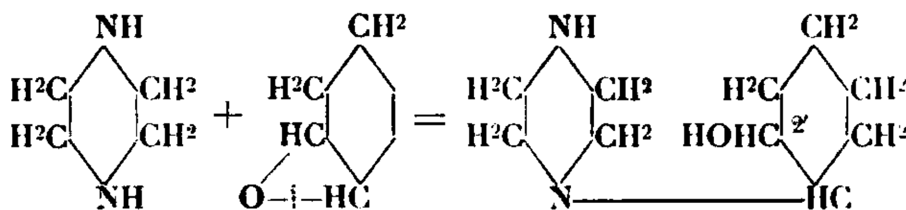
Deux modes de condensation nous ont permis d'atteindre ces corps, l'un par action de la chlorhydrine, l'autre par action de l'oxyde des divers carbures, cyclopentène, cyclohexène, etc., sur l'hydrate de pipérazine :

Ainsi, à titre d'exemple, la chlorhydrine du cyclohexène fournit la réaction suivante :



(7) M. Mousseron, *Bull. Soc. Chim.*, 1931 (4), t. 49, p. 849.

De même avec l'oxyde de cyclohexène :



Mais à côté du dérivé monosubstitué se forme toujours une certaine quantité de dérivé disubstitué, les deux fonctions aminées de la pipérazine entrant en réaction.

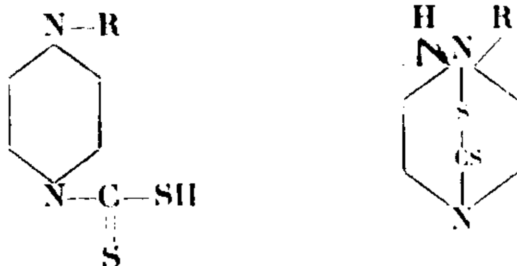
La condensation s'effectue, comme l'indique Fourneau et Barrelet (8), en chauffant à reflux durant plusieurs heures, entre 100° et 180° suivant les corps mis en œuvre, un excès d'hydrate de pipérazine et la chlorhydrine ou l'oxyde du carbure ajouté progressivement en agitant; l'eau et l'excès de pipérazine sont ensuite entraînés par distillation dans le vide à 100° sous 20 m/m, puis le résidu est repris par l'eau acidulée faiblement par l'acide chlorhydrique.

Comment séparer les dérivés mono- et disubstitués ayant pris naissance?

Deux méthodes nous ont permis de les obtenir :

I. — Le premier procédé est basé sur la plus grande solubilité dans l'eau du dérivé monosubstitué par rapport au dérivé disubstitué, aussi la solution chlorhydrique des deux composés, est alcalinisée par la potasse, le dérivé disubstitué précipité presque totalement ; après recristallisation on l'obtient à l'état pur; quant au dérivé monosubstitué il se trouve en solution aqueuse et malgré de nombreuses agitations avec l'éther on ne parvient pas à l'extraire. Cette solution est alors entraînée par un courant de vapeur d'eau et le distillat additionné de chlorure mercurique; le sel de mercure formé est ensuite décomposé par la potasse concentrée à l'ébullition ; le dérivé monosubstitué ainsi libéré est extrait à l'éther et soumis à cristallisation.

II. — Un deuxième procédé permet d'obtenir directement les deux bases à l'état pur; seuls les dérivés monosubstitués en solution alcoolique fournissent une combinaison insoluble avec le sulfure de carbone, ce sont les dithiocarbamates répondant à l'une ou l'autre des formules proposées par Grodzki (9) :

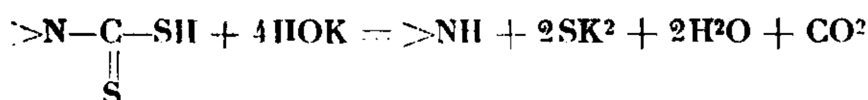


(8) FOURNEAU et BARRELET, *loc. cit.*
(9) GRODZKI, *D. ch. G.*, 1881. t. 14, p. 2756.

Les dérivés disubstitués ne possédant pas d'atomes d'hydrogène mobiles, ne donnent pas de tels composés d'addition, la solution alcoolique, après filtration du dithiocarbamate est ensuite évaporée et la recristallisation du résidu permet d'obtenir le dérivé disubstitué pur.

Quant au dithiocarbamate, il a été décomposé par une solution concentrée de potasse à l'ébullition, le distillat est reçu sur la potasse solide et la base monosubstituée ainsi libérée est extraite à l'éther; le solvant évaporé, la base est recristallisée dans un solvant déterminé (10).

Nous pouvons en effet admettre que la décomposition du dithiocarbamate par la potasse avec régénération de l'amine, s'effectue selon la réaction suivante :



$$>N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SH + 4HOK = >NH + 2SK^2 + 2H^2O + CO^2$$

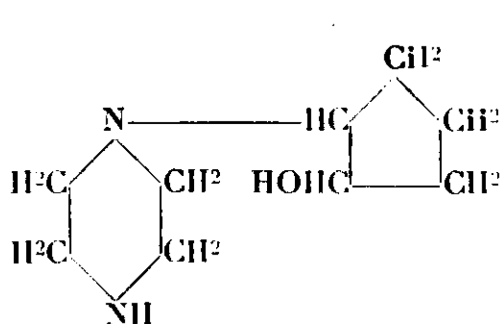
Du reste dès le début de la réaction on observe un dégagement gazeux abondant, tandis que la solution noircit par addition de nitrate de plomb prouvant la formation de sulfure soluble.

Ces deux techniques permettent donc de séparer facilement les dérivés monosubstitués des dérivés bisubstitués, et peuvent être utilisés parallèlement.

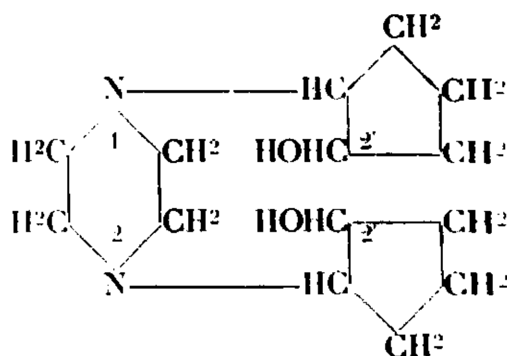
Les procédés de préparation et de séparation indiqués, nous allons envisager dans les chapitres qui suivent l'étude des corps obtenus dans l'action de l'*o*-chlorocyclopentanol, cyclohexanol, cycloheptanol, cyclooctanol, *o*-bromoindanol ou de l'époxyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane, oxyde d'indène, sur l'hydrate de pipérazine.

I. — Action de l'o-chlorocyclopentanol et de l'époxycyclopentane sur la pipérazine

En faisant agir l'*o*-chlorocyclopentanol ou l'époxycyclopentane sur la pipérazine, on doit parvenir selon les données qui précèdent, à deux amino-alcools mono et disubstitués :



(2' cyclopentanol) N pipérazine



1-4 *bis* (2' cyclopentanol 2') N pipérazine

(10) Cette méthode nous a permis d'obtenir la pipérazine ordinaire, la diméthyl-2.5-pipérazine à partir de leurs dithiocarbamates.

Avant d'entreprendre la préparation de ces deux composés, nous allons donner brièvement le mode d'obtention de l'*o*-chlorocyclopentanol et de l'époxycyclopentane.

o-Chlorocyclopentanol. — Le cyclopentène C^5H^8 est préparé à partir de la cyclopentanone obtenue elle-même par décomposition par la chaleur vers 300° d'un mélange d'acide adipique et de baryte selon la technique de Wagner et Harries (11) utilisée par Vavon et Apchié (12) ; la cyclopentanone purifiée par distillation fractionnée (Eb_{760} : 129-130°) est ensuite transformée en cyclopentanol (13) (Eb_{760} : 138-139°) par hydrogénation à l'aide du sodium en présence d'éther et d'une solution saturée de carbonate acide de sodium. Cet alcool est ensuite déshydraté sur l'anhydride phtalique à l'ébullition, ce qui fournit, après distillation et rectification, du cyclopentène pur (Eb_{760} : 45°).

L'*o*-chlorocyclopentanol est obtenu par action de la chlorurée sur le carbure; après extraction à l'éther et évaporation du solvant, la distillation dans le vide conduit à la chlorhydrine (Eb_{30} : 80°).

Epoxycyclopentane. — La chlorhydrine précédente en solution dans l'éther est traitée par de la potasse fondue finement pulvérisée, l'évaporation du solvant suivie d'une distillation fractionnée donne l'époxycyclopentane (Eb_{760} : 102-103°) (14).

I. *Action de l'o-chlorocyclopentanol sur la pipérazine.*

Dans un ballon chauffé au bain d'huile et surmonté d'un réfrigérant, on place 20 g. d'hydrate de pipérazine, quand tout est fondu on introduit peu à peu tout en agitant 5 g. de chlorhydrine et on chauffe vers 140° durant trois heures ; des cristaux se déposent peu à peu et représentent vraisemblablement les chlorhydrates des nouvelles bases mono et disubstituées. L'ensemble est distillé dans le vide pour éliminer l'eau et la pipérazine en excès; le résidu faiblement coloré est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué ; au filtrat on ajoute de la potasse en excès et abandonne douze heures en agitant de temps à autre ; il se sépare des cristaux transparents qui sont essorés, lavés à l'eau et récristallisés dans l'alcool absolu; on obtient ainsi 0,800 g. de cristaux prismatiques fusibles à 202-203°, peu solubles dans l'eau et l'éther, ne donnant pas de combinaison avec le sulfure de carbone et possédant une faible action anesthésique sur la langue; nous montrerons plus loin que cette substance est le dérivé disubstitué ou *1.4-bis-(2'-cyclopentanol-2')-N-pipérazine.*

La solution alcaline, séparée du dérivé disubstitué par filtration, est extraite à l'éther à plusieurs reprises, mais après évaporation, le solvant ne laisse qu'un très faible résidu. Le dérivé monosubstitué pouvant être très soluble dans l'eau et faiblement dans l'éther

(11) Wagner et Harries, *Annal. Chem.*, 1915, t. **410**, p. 36.
(12) Vavon et Apchié, *Bull. Soc. chim.*, 1928 (4), t. **43**, p. 667.
(13) Voir M. Godchot et F. Taboury, *Ann. Chim. et Phys.*, 1912 (8), t. **26**, p. 41.
(14) Voir M. Godchot et F. Taboury, *Bull. Soc. Chim.*, 1913 (4), t. **14**, p. 537.

nous avons soumis la solution à un courant de vapeur d'eau et additionné le distillat de chlorure mercurique ; le sel de mercure formé est ensuite décomposé par une solution concentrée de potasse à l'ébullition et le distillat reçu sur la potasse solide ; la base ainsi libérée est extraite à l'éther, puis recristallisée dans l'alcool absolu ; on obtient ainsi 2 g. de substance sous forme d'aiguilles incolores, hygroscopiques qui désséchées dans le vide sont fusibles à 83-85° et représentent vraisemblablement la *(2'-cyclopentanol)-N-pipérazine.*

Le rendement en dérivé disubstitué est légèrement amélioré en tube scellé vers 180-200°.

D'autre part, pensant améliorer le rendement, nous avons fait agir l'*o*-chlorocyclopentanol sur l'hydrate de pipérazine en milieu homogène et à température fixe, dans le toluène bouillant à 110°. Après chauffage à reflux durant huit heures, le toluène est évaporé et le résidu distillé dans le vide pour éliminer la pipérazine en excès ; en opérant ensuite comme il vient d'être indiqué ; on obtient uniquement avec ce mode opératoire le dérivé monosubstitué P. F. : 83-84°, mais avec un rendement inférieur au précédent.

II. *Action de l'époxycyclopentane sur la pipérazine.*

La méthode est semblable à la précédente, mais la condensation de l'oxyde et de la pipérazine s'effectue à une température inférieure, vers 100°, l'époxycyclopentane ayant un point d'ébullition de 102-103°. On parvient grâce à une technique identique à celle déjà citée, à isoler les deux dérivés mono. et disubstitués mais ce dernier est en quantité extrêmement faible, tandis que le rendement en (2'-cyclopentanol)-N-pipérazine est amélioré, 35 0/0 environ.

(Cyclopentanol)-N-pipérazine : $C^9H^{18}ON^2$.

Cette base, fusible à 83-84°, est fortement hygroscopique, très soluble dans l'eau, l'éther, l'alcool et possède une faible action anesthésique sur la langue.

Détermination de l'alcalinité. — L'indicateur utilisé est le rouge Congo, la pipérazine étant alors bibasique ; cependant comme l'ont remarqué Fourneau et Samdahl (15) le virage n'est pas toujours net et il est préférable d'effectuer le titrage alcalimétrique « à la touche » à l'aide de papier Congo.

Subst., 0,087 g. ; SO^4H^2 $n/10$, 10,2 cm³ (16). — Trouvé : 0,087.

Dosage N (Kjeldahl). — Subst., 0,053 g. ; HONa $n/10$, 6,2 cm³ (17). — Trouvé : N 0/0, 16,37. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^5H^9O$: N 0/0, 16,47.

(15) Fourneau et Samdahl, *Bull. Soc. Chim.*, 1930 (4), t. 47, p. 1004.

(16) 1000 cm³ SO^4H^2 *n* correspondent en présence de rouge Congo à 85 g. de (2'-cyclopentanol)-N-pipérazine, dont le P. M. est égal à 170.

(17) La substance est kjeldahlisée, puis la solution neutralisée est additionnée de formol, et l'acide libéré dosé alcalimétriquement (Ronchèse).

Quelques dérivés de cette base ont été préparés et analysés.

Picrate. $C^4H^9N^2.C^5H^9O.C^6H^2(NO^2)^3OH$. — La solution alcoolique de la base est additionnée d'acide picrique dissous dans l'alcool; le picrate précipité est purifié par lavage à l'alcool.

Dosage N. — Subst., 0,138 g.; N, 21,2 cm³ à 20° sous 762 mm. — Trouvé : N 0/0, 17,47. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^5H^9O.C^6H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 17,94.

Le dérivé obtenu est donc un monopicrate.

Dithiocarbamate. — La solution alcoolique de la base laisse précipiter le dithiocarbamate par addition de sulfure de carbone; le précipité blanc est essoré et lavé à l'alcool; il se décompose vers 200° avant de fondre.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,070 g.; HONa *n*/10, 5,5 cm³. — Trouvé : N 0/0, 11,0. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^5H^9O.CS^2$: N 0/0, 11,38.

Chloroplatinate. $C^4H^9N^2.C^5H^9O.2ClH.Cl^4Pt$. — Ce sel est obtenu par action du chlorure de platine sur une solution de chlorhydrate de la base; il se présente sous la forme d'une poudre jaune se décomposant par chauffage vers 250°.

Dosage Pt — Subst., 0,402 g.; Pt, 0,121 g. — Trouvé : Pt 0/0, 33,22. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^5H^9O.2ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 33,62.

Sel de mercure. $C^4H^9N^2.C^5H^9O.2ClH.2Cl^2Hg$. — On l'obtient par action de chlorure mercurique sur le chlorhydrate de la base; par décomposition par la potasse il régénère la base.

Dosage Hg. — Subst., 0,513 g.; HgS, 0,150 g. — Trouvé : Hg 0/0, 25,14. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^5H^9O.2ClH.2Cl^2Hg$: Hg 0/0, 25,47.

Chlorhydrate. $C^4H^9N^2.C^5H^9O.2ClH.3H^2O$. — Ce sel est obtenu par action de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de la base; le précipité, essoré et lavé à l'alcool, est recristallisé dans l'eau; ce sel se présente sous forme de petits prismes très solubles dans l'eau et se décomposant vers 230°.

Dosage H^2O. — Subst., 0,136 g.; Perte à 100°, 0.025 g. — Trouvé H^2O 0/0, 18,38. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^5H^9O.2ClH.3H^2O$: H^2O 0/0, 18,18.

Dosage ClH — Subst., 0,116 g.; NO^3Ag *n*/10 utilisé, 9,6 cm³. — Trouvé ClH 0/0, 30,22. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^5H^9O.2ClH$: ClH 0/0, 30,04.

Le chlorhydrate cristallise donc avec trois molécules d'eau.

L'analyse de ces divers composés montre que la base dont ils dérivent est bien la (2'-cyclopentanol)-N-pipérazine, comme nous l'avions supposé.

1.4-Bis-(2'-cyclopentanol-2')-N-pipérazine : $C^{14}H^{26}O^2N^2$.

Cette base se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques, fusibles à 202-203°, non déliquescents, peu solubles dans l'eau, l'éther, et sans grande action anesthésique locale.

Détermination de l'alcalinité. — La pipérazine étant bibasique vis-à-vis du rouge Congo, nous avons utilisé cet indicateur sous forme de papier Congo.

Subst., 0,088 g.; SO^4H^2 $n/10 = 7,0$ cm³ (18). — Trouvé : 0,089 g.

Dosage N (Kjedahl-Ronchèse). — Subst., 0,075; HONa $n/10$, 6,0 cm³. — Trouvé : N 0/0, 11,20. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^5H^9O)^2$: N 0/0, 11,02.

Ces analyses montrent que le corps envisagé est bien le dérivé disubstitué.

Picrate. $C^4H^8N^2.(C^5H^9O)^2.C^6H^2(NO^2)^3OH$. — On l'obtient par mélange de deux solutions alcooliques d'acide picrique et de base.

Dosage N. — Subst., 0,171 g.; N, 22,0 cm³ à 19° sous 751 mm. — Trouvé : N 0/0, 14.73. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^5H^9O)^2.C^6H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 14.49.

Ce composé est donc un monopicrate.

Chloroplatinate. $C^4H^8N^2.(C^5H^9O)^2.2\,ClH.Cl^4Pt$. — Il est obtenu par addition de chlorure de platine à une solution de chlorhydrate de la base, après purification, il se présente sous forme de petites aiguilles jaunes, se décomposant vers 250° et cristallisant sans molécules d'eau.

Dosage Pt. — Subst., 0,300 g.; Pt, 0,087 g. — Trouvé : Pt 0/0, 29,0. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^5H^9O)^2.2\,ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 29,36.

Chlorhydrate. $C^4H^8N^2.(C^5H^9O)^2.2\,ClH.3\,H^2O$. — Ce sel s'obtient par action de l'alcool chlorhydrique sur la base en solution dans l'alcool ; il cristallise de sa solution aqueuse en petites plaques peu solubles dans l'eau se décomposant vers 200°.

Dosage H^2O. — Subst., 0,196 g.; Perte à 100°, 0,028 g. — Trouvé : H^2O 0/0, 14,28. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^5H^9O)^2.2\,ClH.2\,H^2O$: H^2O 0/0, 14,17.

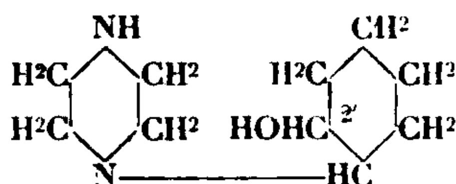
Dosage ClH (Volhard). — Subst., 0,166 g.; NO^3Ag $n/10$ utilisé, 10,2 cm³. — Trouvé : ClH 0/0, 22,42. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^5H^9O)^2.2\,ClH$: ClH 0/0, 22,32.

En résumé, par action de l'o-chlorocyclopentanol ou de l'époxycyclopentane sur l'hydrate de pipérazine en excès, on obtient à la fois des dérivés de mono- et disubstitution : la (2'-cyclopentanol)-N-pipérazine (F. 83-84°) et la 1.4-bis-(2'-cyclopentanol-2')-N-pipérazine (F. 202-203°) ; cependant le dérivé disubstitué se forme toujours en faible proportion ; au contraire, si la réaction est effectuée dans le toluène bouillant le dérivé monosubstitué est seul à se former, mais en petite quantité. Enfin les diverses analyses confirment bien la constitution des deux amino-alcools.

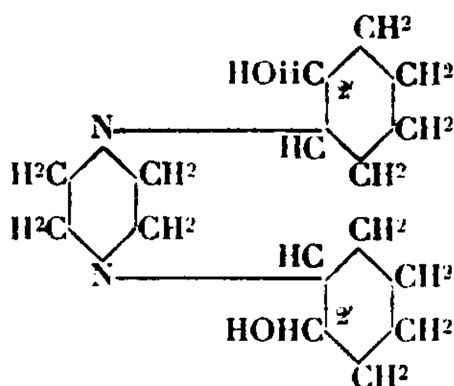
II. Action de l'o-chlorocyclohexanol et de l'epoxycyclohexane sur la pipérazine.

La réaction de condensation entre la pipérazine et l'o-chlorocyclohexanol ou l'époxycyclohexane, doit nous conduire à deux amino-alcools mono. et disubstitués.

(18) 1000 cm³ SO^4H^2 n correspondant en présence de rouge Congo, à 127 g. de 1.4-bis-(2'-cyclopentanol-2')-N-pipérazine, dont le P. M. est égal à 254.



(2' cyclohexanol) N pipérazine)



1-4 *bis* (2' cyclohexanol 2') N pipérazine

Indiquons sommairement le mode de préparation de l'*o*-chlorocyclohexanol et de l'époxycyclohexane.

o-Chloro-cyclohexanol. — Le cyclohexène C^6H^{10} est obtenu par déshydratation du cyclohexanol par l'acide sulfurique et se présente sons forme d'un liquide (Eb_{760} : 83-84°) ; sa chlorhydrine est préparée par action de l'acide hypochloreux naissant fourni par une solution de chlorurée en milieu acétique suivant le procédé de Detoeuf; après extraction à l'éther et distillation dans le vide, on obtient un liquide (Eb_{13} : 82-83°) qui par refroidissement donne des cristaux fusibles à 20° (19).

Epoxycyclohexane. — Il a été signalé pour la première fois par Brunel (20) et préparé par action de la potasse fondue pulvérisée sur l'iodhydrine du cyclohexane-diol-1.2: nous l'avons préparé ainsi que l'indique Bedos (21) par traitement de la chlorhydrine précédente par la potasse; après extraction à l'éther, distillation fractionnée, on obtient l'époxycyclohexane (Eb_{760} : 131°).

I. *Action de l'o-chlorocyclohexanol sur la pipérazine.*

Cinq parties d'hydrate de pipérazine sont chauffées à reflux au bain d'huile, puis on ajoute peu à peu en agitant et chauffant trois heures vers 140° une partie de chlorocyclohexanol ; la masse est alors distillée dans le vide pour éliminer l'excès de pipérazine, le résidu est dissous dans l'eau faiblement chlorhydrique, et la solution alcalinisée par la soude ; il se précipite le dérivé disubstitué mélangé au dérivé monosubstitué, et après cristallisation fractionnée dans un mélange d'alcool et d'éther on sépare d'une part la *1.4-bis-(2'-cyclohexanol-2')-N-pipérazine* (F. 205-206°) peu soluble, d'autre part la *(2'-cyclohexanol)-N-pipérazine* (F. 67-68°) assez soluble, précipitant par le sulfure de carbone (22).

Quant à la solution alcaline aqueuse, elle contient une certaine

(19) M. Godchot, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 448.
(20) Brunel, *Bull. Soc. chim.* (4), 1903, t. 29, p. 231 et 882.
(21) Bedos, Thèse Fac. Sc., Montpellier 1925.
(22) On peut séparer le dérivé mono- du dérivé disubstitué par traitement au sulfure de carbone et séparation du dithiocarbamate de la (2'-cyclohexanol)-N-pipérazine, comme il a été exposé précédemment.

quantité de dérivé monosubstitué que l'on isole sous forme de sel de mercure et décompose par la potasse comme il a été indiqué précédemment.

Dans ces conditions, les rendements en dérivés mono- et disubstitués sont semblables (30 0/0) et ne sont pas améliorés même si on chauffe les produits de la réaction en tube scellé vers 180°.

D'autre part, comme il a été déjà indiqué la réaction en milieu toluénique bouillant conduit uniquement au dérivé monosubstitué, mais le rendement est toujours peu élevé.

II. *Action de l'époxycyclohexane sur la pipérazine.*

Ou chauffe à reflux à 130°, durant trois heures, cinq parties d'hydrate de pipérazine et une partie d'époxycyclohexane ; grâce à une méthode de séparation identique à la précédente, on isole le dérivé mono- du dérivé disubstitué, mais dans ce cas le dérivé monosubstitué prédomine nettement.

De plus en condensant la (2'-cyclohexanol)-N-pipérazine avec la quantité équimoléculaire d'oxyde de cyclohexène, on obtient avec un rendement théorique la 1.4-bis-(2'-cyclohexanol-2')-N-pipérazine.

(2'-Cyclohexanol)-N-pipérazine : $C^{10}H^{20}ON^{2}$.

Cette base, fusible à 67-68°, est assez soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et se carbonate facilement ; elle possède une action anesthésique prononcée sur la langue.

Détermination de l'alcalinité. — Nous avons effectué le dosage en présence de rouge Congo, la pipérazine étant bibasique vis-à-vis de cet indicateur.

Subst., 0,100 g.; SO^4H^2 $n/10$, 10,8 cm³ (23). — Trouvé : 0,0995 g.

Dosage N. — Subst., 0,150; N, 19,8 cm³ à 20° sous 760 mm. — Trouvé : N 0/0, 15,04. Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O$: 15,21.

Quelques dérivés de cette base ont été préparés et analysés.

PICRATE. $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.C^6H^2(NO^2)^3OH$. — Ce composé est obtenu en traitant une solution alcoolique de base par l'acide picrique dissous dans l'alcool; les aiguilles jaunes lavées à l'alcool se décomposent vers 220°.

Dosage N. — Subst., 0,161 g.; N, 24,0 cm³ à 20° sous 760 mm. — Trouvé : N 0/0, 17,03. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.C^6H^2(NO^2)^3OH$, N 0/0, 16,95.

Ce composé analysé est donc un monopicrate.

DITHIOCARBAMATE. — On l'obtient par action du sulfure de carbone sur une solution alcoolique de la base; il est fusible à 205° en se décomposant.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,094; HONa $n/10$, 7,1 cm³. — Trouvé : N 0/0, 10,57. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.CS^2$: N 0/0, 10,77.

CHLOROPLATINATE. $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.2ClH.Cl^4Pt$. — Le précipité

(23) 1000 cm³ SO^4H^2 n correspondent, en présence de rouge Congo à 92 g de (2'-cyclohexanol)-N-pipérazine dont le P. M. est égal à 184.

obtenu par action du chlorure de platine sur le chlorhydrate de la base, est essoré et lavé à l'eau, il se décompose par chauffage à 250°.

Dosage Pt. — Subst., 0,312 g.; Pt 0,102 g. — Trouvé : Pt 0/0, 32,85. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.2ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 32,95.

Sel de mercure. $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.2ClH.2Cl^2Hg$. — On l'obtient par addition de chlorure mercurique au chlorhydrate de la base.

Dosage Hg. — Subst., 0,208; HgS, 0,120. — Trouvé : Hg 0/0, 49,52. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.2ClH.2Cl^2Hg$: Hg 0/0, 50,06.

Chlorhydrate. $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.2ClH.1H^2O$. — Ce sel s'obtient par action de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de base; après lavage à l'alcool, on recristallise dans l'eau, dans laquelle il très soluble.

Dosage H^2O. — Subst., 0,480 g.; perte à 100°, 0,032 g. — Trouvé : H^2O 0/0, 6,66. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.2ClH.H^2O$: H^2O 0/0, 6,54.

Dosage ClH. — Subst. 0,104 g.; NO^3Ag *n*/10 utilisé, 8,2 cm³ — Trouvé : ClH 0/0, 28,75. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.2ClH.H^2O$: ClH 0/0, 28,40.

Le dichlorhydrate cristallise avec une molécule d'eau.

Les analyses montrent donc que la base possède bien la constitution de la (2′-cyclohexanol)-N-pipérazine.

1.4-bis-(2′-cyclohexanol-2′)-N-pipérazine : $C^{16}H^{30}O^2N^2$

Cette base, fusible à 204-206° se présente sous forme de petits prismes peu solubles dans l'eau, l'éther, l'alcool, se carbonatant difficilement et possédant un pouvoir anesthésique marqué sur la langue.

Détermination de l'alcalinité. — L'indicateur utilisé est le rouge Congo en présence duquel la pipérazine est bibasique.

Subst., 0,120 g.; SO^4H^2 *n*/10, 8,5 cm³ (24). — Trouvé : 0,1195 g.

Dosage N. — Subst., 0,161; N, 14,1 cm³ à 15° sous 764 mm. — Trouvé : N 0/0, 10,21. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^6H^{11}O)^2$: N 0/0, 9,97.

Divers sels de cette base ont été préparés et analysés.

Picrate. $C^4H^8N^2.(C^6H^{11}O)^2.C^6H^2(NO^2)^3OH$. — Ce composé se présente sous forme de petites aiguilles fusibles vers 215° en se décomposant.

Dosage N. — Subst., 0,175; N, 21,0 cm³ à 18° sous 767 mm. — Trouvé : N 0/0, 13,93. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^6H^{11}O)^2.C^6H^2(NO^2)^3.OH$: N 0/0, 13,70.

Le composé obtenu est donc un monopicrate.

Chloroplatinate. $C^4H^8N^2.(C^6H^{11}O)^2.2ClH.Cl^4Pt$. — Il est formé de petites plaques cristallines, très peu solubles dans l'eau, et se décomposant à 270°.

Dosage Pt. — Subst.. 0,300 g.; Pt, 0,085 g. — Trouvé : Pt 0/0, 28,33. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^6H^{11}O)^2.2ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 28,17.

Chlorhydrate. $C^4H^8N^2.(C^6H^{11}O)^2.2ClH.4H^2O$. — Il cristallise en poudre blanche se décomposant sans fondre vers 240°.

(24) 1000 cm³ SO^4H^2 *n* correspoudent, en présence de rouge Congo, à 141 g. de 1.4-bis-(2′-cyclohexauol)-N-pipérazine, dont le P. M. est égal à 282.

Dosage H^2O. — Subst., 0,380 g.; perte à 100°, 0,064 g. — Trouvé : H^2O 0/0, 16,84. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^6H^{11}O)^2.2ClH.4H^2O$: H^2O 0/0, 16,86.

Dosage ClH. — Subst., 0,100 g.; NO^3Ag $n/10$ utilisé, 5,6 cm³. — Trouvé : ClH 0/0, 20,44. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^6H^{11}O)^2.2ClH$: ClH 0/0, 20,56.

Le dichlorhydrate cristallise donc avec quatre molécules d'eau.

En résumé, par action de l'*o*-chlorocyclohexanol ou de l'époxycyclohexane sur l'hydrate de pipérazine, on parvient à obtenir les dérivés mono- et disubtitués : la (2'-cyclohexanol)-N-pipérazine (F. 67-68°) et la 1.4-bis-(2'-cyclohexanol-2')-N-pipérazine (F. 205-206°), mais le premier prédomine en mettant en œuvre l'époxycyclohexane, tandis qu'en milieu toluénique la condensation conduit uniquement au dérivé monosubstitué, que l'on parte de la chlorhydrine ou de l'oxyde. De plus l'étude des dérivés de ces deux amino alcools nous permettent de confirmer leur constitution.

III. — Action de l'o-chlorocyclohexanol ou de l'époxycyclohexane sur quelques pipérazines substituées.

Nous avons songé à préparer d'autres amino-alcools dérivant du noyau cyclohexanique et de noyaux de pipérazines substituées telles que les diméthyl-2.5-, tétraméthyl-, bis-tétraméthylène-pipérazines.

1.4-bis-(2'-cyclohexanol-2')N-diméthyl-2.5-pipérazine : $C^{18}H^{33}O^2N^2$

Cinq parties de base ont été chauffées à 140° à reflux durant trois heures avec une partie de chlorocyclohexanol; après distillation dans le vide de l'excès de pipérazine, le résidu est repris par l'eau et la solution alcalinisée par la soude, il se précipite une faible quantité de poudre microcristalline qui, recristallisée dans l'alcool fournit des cristaux fusibles à 225° ne donnant pas de réaction avec le sulfure de carbone. Ce produit analysé se révèle être la *1.4-bis-(2'-cyclohexanol-2')-N-diméthyl-2.5-pipérazine.*

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,087 g.; HONa $n/10$, 5,5 cm³. Trouvé : N 0/0, 8,85. — Calculé pour $C^6H^{12}N^2.(C^6H^{11}O)^2$: N 0/0, 9,03.

Le chloroplatinate a été préparé et se présente sous forme de poudre cristalline orangée se décomposant vers 260°.

Dosage Pt. — Subst., 0,110 g.; Pt, 0,030 g. — Trouvé : Pt 0/0, 27,27. — Calculé pour $C^6H^{12}N^2.(C^6H^{11}O)^2.2ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 27,08.

Malgré nos recherches, nous n'avons pu mettre en évidence le dérivé monosubstitué; il en est de même lorsqu'on remplace la chlorhydrine par l'époxycyclohexane et seul le dérivé disubstitué paraît se former, avec un faible rendement du reste.

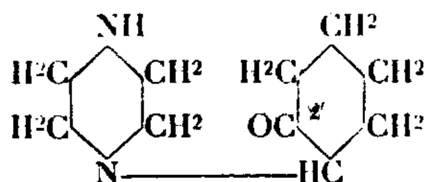
Des essais analogues ont été tentés avec la *tétraméthyl-pipérazine* (F. 70°) et la *bis-tétraméthylène-pipérazine* (F. 133°), mais dans les conditions d'expérience déjà décrites et en utilisant soit l'*o*-chlorocyclohexanol, soit l'époxycyclohexane, on ne parvient pas à fixer le noyau cyclohexanique sur ces deux pipérazines substituées.

Il semble donc que la mobilité des atomes d'hydrogène des fonc-

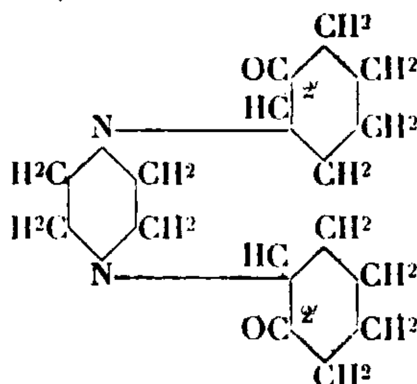
tions aminées de ces pipérazines, diminue lorsque le nombre des substitutions augmente dans le noyau ; ce fait est à rapprocher, dans une certaine mesure, de celui déjà signalé pour la fixation du sulfure de carbone ; les deux pipérazines ci-dessus ne fournissant pas de dithiocarbamates, nous pourrions invoquer ici encore, une sorte d'empêchement stérique.

IV. — Action de l'o-chlorocyclohexanone sur la pipérazine.

Après avoir envisagé l'action de l'o-chlorocyclohexanol et de l'époxycyclohexane sur l'hydrate de pipérazine, conduisant à certains amino-alcools, il nous a paru intéressant de rechercher tout d'abord si l'*o*-chlorocyclohexanone était susceptible de fournir dans les mêmes conditions les amino-cétones correspondantes, et si, une fois obtenues ces amino-cétones, telles que la *(2'-cyclohexanone)-N-pipérazine* et la *1.4-bis-(2'-cyclohexanone-2'-)N-pipérazine* soumises à divers agents hydrogénants pouvaient donner des amino-cyclohexanols stéréoisomères suivant la position respective de l'oxydryle et du plan pipérazinique (25) :



(2' cyclohexanone) N pipérazine



1-4 *bis* (2' cyclohexanone 2') N pipérazine

Les recherches tentées dans cette voie nous ont permis, ainsi que nous allons le démontrer, d'arriver à ce double résultat.

La condensation de l'*o*-chlorocyclohexanone et de l'hydrate de pipérazine a été envisagée tout d'abord en milieu alcoolique à froid ou à chaud, et en milieu toluénique à l'ébullition, mais aucune de ces deux réactions n'a pu être réalisée. Au contraire par chauffage durant plusieurs heures vers 140° dans les conditions précédemment indiquées, on parvient à fixer le noyau cyclohexanique sur la pipérazine en excès.

La masse est ensuite distillée dans le vide pour éliminer l'excès de pipérazine, le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et la solution alcalinisée par la soude, il se précipite un composé huileux qui est ensuite extrait à l'éther, et qui demeure incristallisable après évaporation du solvant.

Pour séparer les dérivés de mono- et disubstitution ainsi formés, on traite leur solution éthérée par le sulfure de carbone : seul le dérivé monosubstitué précipite sous forme de dithiocarbamate,

(25) *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 616.

tandis que le composé disubstitué reste dissous, celui-ci est isolé à l'état de chlorhydrate cristallisé après action de l'acide chlorhydrique gazeux et sec sur sa solution alcoolique.

Le dithiocarbamate est ensuite décomposée par la potasse à l'ébullition et le distillat reçu sur de la potasse solide ; après extraction à l'éther et évaporation du solvant, on obtient un liquide visqueux à peine coloré, prenant en masse par refroidissement avec fusion commençante vers +4°, représentant la *(2'-cyclohexanone)-N-pipérazine*. Par décomposition du chlorhydrate disubstitué à l'aide d'un alcali, on isole après extraction à l'éther une base microcristalline, assez soluble dans l'eau, F. 113-114° ; les analyses prouveront que l'on a obtenu la *1.4-bis-(2'-cyclohexanone-2')-N-pipérazine*.

(2'-cyclohexanone)-N-pipérazine : $C^{10}H^{18}ON^2$

Cette base liquide, solidifiée vers 4°, se carbonate facilement et doit être conservé à l'obscurité.

Détermination de l'alcalinité. — Ce dosage a été effectué en présence de papier au rouge Congo.

Subst., 0,041 g. ; SO^4H^2 *n*/20 9,0. — Trouvé : 0,041 g. (26).

Dosage N (Parnas-Wagner) — Subst., 0,0115 g. ; SO^4H^2 *n*/100 utilisé, 12,55 cm³. — Trouvé : N 0/0, 15,30. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^9O$, : N 0/0, 15,36.

Dithiocarbamate. — Il est obtenu par action du sulfure de carbone sur la solution alcoolique de la base ; il est fusible à 165° avec décomposition.

Dosage N (Parnas-Wagner). — Subst., 0,018 g. ; SO^4H^2 *n*/100 utilisé, 14,0 cm³. — Trouvé : N 0/0, 10,88. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^9O.CS^2$: N 0/0, 10,85.

Chloroplatinate. — Il se présente sous forme d'une poudre jaune, se décomposant vers 210°.

Dosage Pt. — Subst. — 0,153 g. ; Pt, 0,036 g. — Trouvé : Pt 0/0, 23,52. — Calculé pour $(C^4H^9N^2.C^6H^9O.2ClH)^2.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 23,02.

1.4-bis-(2'-cyclohexanone-2')-N-pipérazine : $C^{16}H^{26}O^2N^2$

Cette base, assez soluble dans l'eau et dans l'éther se carbonate facilement et est fusible à 113-114° après recristallisation dans un mélange d'alcool-éther.

Détermination de l'alcalinité (en présence de rouge Congo).

Subst., 0,059 g. ; SO^4H^2 *n*/20, 8,4 cm³. — Trouvé : 0,0584 g. (27)

Dosage N (Parnas-Wagner). — Subst., 0,0165 g. ; SO^4H^2 *n*/100 utilisé, 12,0 cm³. — Trouvé : N 0/0, 10,18. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^6H^9O)^2$: N 0/0, 10,07.

Quelques dérivés de cette base ont été préparés.

Picrate. — Il se décompose sans fondre vers 140°.

(26) 1000 cm³ SO^4H^2 *n* correspondent à 91 g. de pipérazine substituée dont le P. M. est égal à 182.

(27) 1000 cm³ SO^4H^2 *n* correspondent à 139 g. de pipérazine substituée dont le P. M. est égal à 278.

Dosage N (Parnas-Wagner). — Subst., 0,016 g.; SO^4H^2 $n/100$ utilisé, 15,4 cm³. — Touvé : N 0/0, 13,47. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^6H^9O)^2.C^6H^2.(NO^2)^3OH$: N 0/0, 13,80.

Chlorhydrate. — Il se présente sous forme d'aiguilles fusibles à 185°.

Dosage ClH. — Subst., 0,0625; NO^3Ag $n/20$ utilisé, 7,2 cm³. — Trouvé : ClH 0/0, 21,02. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^6H^9O)^2.2ClH$: ClH 0/0, 20,79.

Chloroplatinate. — Ce composé est obtenu par action du chlorure de platine sur le chlorhydrate de la base.

Dosage Pt. — Subst., 0,100 g.; Pt, 0,028. — Trouvé : Pt 0/0, 28,0. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^6H^9O)^2.2ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 28,33.

L'action de l'*o*-chlorocyclohexanone sur l'hydrate de pipérazine en excès vers 140°, conduit donc à deux pipérazino-cétones : la (2'-cyclohexanone)-N-pipérazine (F. 4°) et la 1.4-bis-(2'-cyclohexanone-2')-N-pipérazine (F. 113-114°).

I. *Hydrogénation de la (2'-cyclohexanone)-N-pipérazine*

a) *Par l'alcool et le sodium.* — En soumettant la (2'-cyclohexanone)-N-pipérazine dissoute dans l'alcool absolu à l'action du sodium, on isole après recristallisation dans l'alcool et l'éther, des prismes transparents, assez fortement anesthésiques F. 67-68°.

Trouvé : N 0/0, 13,31. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O$. N 0/0, 15,21 fournissant un dithiocarbamate F. 205° (déc.), un picrate F. 220° (déc.), résultats identiques à ceux obtenus par action directe de l'*o*-chlorocyclohexanol ou de l'époxycyclohexane sur la pipérazine. Par cristallisation fractionnée, on ne décèle aucun autre isomère.

b) *En présence de platine catalytique.* — En utilisant le noir de platine de Voorhes et Adams, et effectuant l'hydrogénation en milieu acétique, on pouvait obtenir une base anesthésique, à faible odeur camphrée (F. 105-106°); les analyses révèlent que cette substance est un stéréoisomère de la (2'-cyclohexanol)-N-pipérazine (F. 67-68°).

Dosage N (Parnas-Wagner). — Subst., 0,0165; SO^4H^2 $n/100$ utilisé, 18,4 cm³. — Trouvé : N 0/0, 15,58. — Calculé pour $C^4H^9O.C^6H^{11}O$: N 0/0, 15,21.

Dithiocarbamate. — Poudre blanche, microcristalline F. 155°.

Dosage N (Parnas-Wagner). — Subst., 0,016 g.; SO^4H^2 $n/100$ utilisé, 12,2 cm³. Trouvé : N 0/0, 10,68. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.CS^2$: N 0/0, 10,77.

Picrate. — Par addition d'une solution alcoolique d'acide picrique à la base, on isole un picrate jaune clair (F. 150°).

Dosage N (Parnas-Wagner). — Subst., 0,0125; SO^4H^2 $n/100$ utilisé, 15,5 cm³. — Trouvé : N 0/0, 17,36. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.C^6H^2(NO^2)^3OH$, N 0/0, 16,95.

Chloroplatinate. — Cristaux bruns, se décomposant vers 225°.

Dosage Pt. — Subst., 0,098 g.; Pt, 0,032 g. — Trouvé : Pt 0/0, 32,65. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^6H^{11}O.2ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0 32,95.

Il est donc prouvé que l'on possède deux stéréoisomères de la (2'-cyclohexanol)-N-pipérazine, l'un F. 67-68°, l'autre F. 105-106°.

II. *Hydrogénation de la 1.4-bis-(2'-cyclohexanone)-N-pipérazine.*

a) *Par l'alcool et le sodium.* — Par hydrogénation à l'alcool et le sodium de la 1.4-bis-(2'cyclohexanone)-N-pipérazine, on sépare par cristallisation fractionnée dans l'alcool-éther des prismes (F. 205-206°) puis en petite quantité des aiguilles plus solubles (F. 160-161°). L'analyse de cette dernière substance prouve que l'on a obtenu la 1.4-bis-(2'-cyclohexanol-2')-N-pipérazine stéréoisomère du produit (F. 205-206°), préparé également par action de l'*o*-chlorocyclohexanol ou de l'époxycyclohexane sur la pipérazine.

L'analyse de l'amino-alcool (F. 160-161°) a été effectuée.

Dosage N (Parnas-Wagner). — Subst., 0,012 g.: SO^4H^2 $n/100$ utilisé, 8,9 cm³. — Trouvé : N 0/0, 10,38. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^6H^{11}O)^2$: N 0/0 9,97.

Picrate. — La base fournit un picrate fusible à 180°.

Dosage N (Parnas-Wagner). — Subst., 0,0145 g.; SO^4H^2 $n/100$ utilisé, 14,1 cm³. — Trouvé : N 0/0, 13,61. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^6H^{11}O)^2.C^6H^2.(NO^2)^3.OH$: N 0/0, 13,70.

Le produit analysé F. 161-162° est donc un stéréoisomère de la 1.4-bis-(2'-cyclohexanol)-N-pipérazine (F. 205-206°).

b) *En présence de platine catalytique.* — L'hydrogénation effectuée en milieu acétique et en présence de platine Voorhes-Adams conduit à l'amino-alcool (F. 160-161°) et à une petite quantité de son isomère (F. 205-206°).

Ces stéréoisomères fournissent des caractères distinctifs que le tableau suivant fait nettement apparaître.

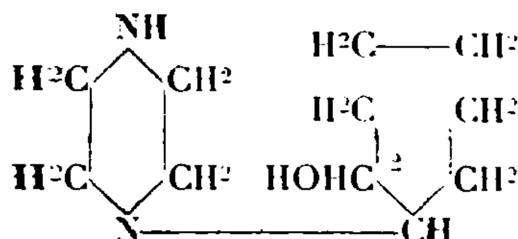
			Picrate	Dithiocarbamate
(2' cyclohexanol) N pipérazine	(1) par Na + C^2H^5OH	P.F. : 67-68°	P.F. : 220° (déc.)	P.F. : 206° (déc.)
	(2) par Pt + H^2	P.F. : 105-106°	150°	155°
1-4 *bis* (2' cyclohexanol 2') N pipérazine	(1) par Na + C^2H^5OH	P.F. : 205-206°	215°	
	(2) par Pt + H^2	P.F. : 160-161°	180°	

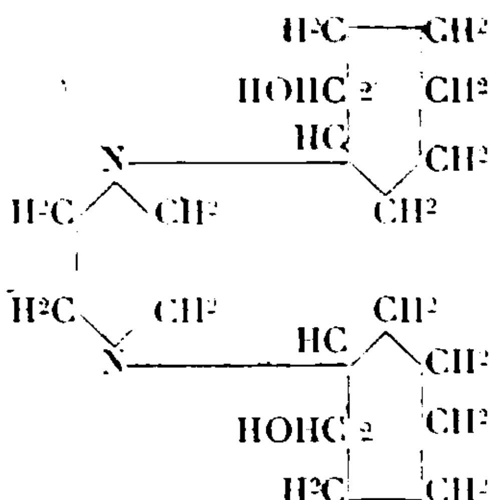
Enfin le pouvoir anesthésique local de ces différents amino-alcools a été facilement mis en évidence et il nous a paru plus élevé pour ceux obtenus par hydrogénation catalytique au platine.

L'action de l'*o*-chlorocyclohexanone sur la pipérazine, conduit donc à deux cétones pipéraziniques : (2'-cyclohexanone)-N-pipérazine (F. 4°), 1.4-bis-(2'-cyclohexanone-2')-N-pipérazine (F. 113-114°) qui, traitées par divers agents hydrogénants, reproduisent les deux amino-alcools déjà signalés ainsi que leurs stéréoisomères correspondants (F. 105-106°, F. 160-161°).

V. — Action de l'o-chlorocycloheptanol et de l'époxycycloheptane sur la pipérazine.

La (2'-cycloheptanol)-N-pipérazine et la 1.4-bis-(2'-cycloheptanol-2')-N-pipérazine peuvent être préparées par action de l'*o*-chlorocycloheptanol ou de l'époxycycloheptane sur l'hydrate de pipérazine.





(2' cycloheptanol) N pipérazine) 1-4 bis (2' cycloheptanol 2') N pipérazine

o-Chlorocycloheptanol. — Le cycloheptène C^7H^{12} est préparé à partir de la cycloheptanone (Eb_{760} : 180°) obtenue suivant la technique de Ruzicka et Brugger (28); cette cétone est hydrogénée par l'alcool et le sodium en subérol selon Willstätter (29), et ce dernier déshydraté sur l'anhydride phtalique à l'ébullition fournit après rectification le cycloheptène (Eb_{760} : 113-114°), obtenu pour la première fois par Markownikow (30) par action de la potasse sur l'iodocycloheptane.

L'*o*-chlorocycloheptanol est préparé par traitement du carbure à l'aide de la chlorurée en milieu acétique; après extraction à l'éther et distillation, on obtient la chlorhydrine (Eb_{16} : 16-98°).

Epoxycycloheptane. — Derx (31), le premier, l'a préparé suivant la méthode de Prileshajew (32) par action de l'acide perbenzoïque en milieu chloroformique sur le cycloheptène à 0°; nous l'avons obtenu par action de la potasse pulvérisée sur la chlorhydrine en milieu éthéré; la distillation fractionnée permet ensuite de séparer le liquide passant à 161° sous 760 mm. qui représente l'époxycycloheptane.

I. — *Action de l'o-chlorocycloheptanol sur la pipérazine.*

On chauffe au bain d'huile trois heures à 180°, cinq parties d'hydrate de pipérazine et une partie de chlorhydrine ajoutée peu à peu en agitant. La pipérazine en excès est éliminée par distillation dans le vide, et le résidu dissous dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; le filtrat est ensuite additionné de potasse qui précipite une poudre cristalline blanche; recristallisée dans l'alcool elle est fusible à 78-79° et ne donne aucune réaction avec le sulfure de carbone, nous verrons que cette substance est la *1.4-bis-(2'-cycloheptanol-)N-pipérazine* La solution aqueuse alcaline est entraînée par la vapeur d'eau, et le distillat est additionné de

(28) Ruzicka et Brugger, *Helv. chem. Acta*, 1926, t. 9, p. 346.
(29) Willstatter, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 69.
(30) Markownikow, *J. prakt. Chem.*, 1894, t. 49, p. 429.
(31) Derx, *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1922, t. 41, p. 312.
(32) Prileshajew, *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 4881.

chlorure mercurique; le sel de mercure isolé est ensuite décomposé par la potasse à l'ébullition et fournit après cristallisation dans l'alcool des aiguilles fines, hygroscopiques (F. 41-42°), précipitant par le sulfure de carbone, et paraissant être la *(2'-cycloheptanol-) N-pipérazine.*

II. — *Action de l'époxycycloheptane sur la pipérazine.*

En faisant agir l'oxyde sur l'hydrate de pipérazine en excès, on isole comme précédemment le dérivé disubstitué (F. 78-79°) et le dérivé monosubstitué (F. 41-42°), ce dernier prédominant en quantité sur le premier.

(2'-Cycloheptanol-)N-pipérazine : $C^{11}H^{22}ON^2$

Isolée comme il vient d'être indiqué, cette base cristallisée en forme de losanges est fortement déliquescente, très soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, elle est sublimable, fusible à 41-42°, et possède un fort pouvoir anesthésique local.

Détermination de l'alcalinité. — Le dosage est effectué en présence de papier au rouge Congo, la pipérazine étant alors bibasique vis-à-vis de cet indicateur.

Subst., 0.110 g.; SO^4H^2 *n*/10, 11,0 cm³ (33). — Trouvé : 0,109 g.
Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,071 g.; HONa *n*/10, 7,1 cm³. — Trouvé : N 0/0, 14,0. — Calculé pour : $C^4H^9N^2.C^7H^{13}O$: N 0/0, 14,14.

Quelques dérivés ont été préparés et analysés.

Picrate. $C^4H^9N^2.C^7H^{13}O.2C^6H^2(NO^2)^3OH$. — Le mélange des deux solutions alcooliques de base et d'acide picrique, fournit ce composé, qui après recristallisation dans l'alcool apparaît sous forme de plaques cristallines, se décomposant à 225°.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,084 g.; HONa *n*/10, 10,1 cm³. — Trouvé : N 0/0, 16,83. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^7H^{13}O.2C^6H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 17,07.

On obtient donc un dipicrate.

Dithiocarbamate. — On le prépare par action de sulfure de carbone sur une solution de base dans l'alcool, il se décompose par chauffage à 235°.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,086 g.; HONa *n*/10, 6,5 cm³. — Trouvé : N 0/0, 10,58. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^7H^{13}O.CS^2$: N 0/0, 10,21.

Chloroplatinate. $C^4H^9N^2.C^7H^{13}O.2ClH.Cl^4Pt$. — Il est obtenu par mélange de chlorure de platine et de chlorhydrate de la base.

Dosage Pt. — Subst., 0,300 g.; Pt 0,096 g. — Trouvé : Pt 0/0, 32,0. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^7H^{13}O.2ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 32,23.

Chlorhydrate. $C^4H^9N^2.C^7H^{13}O.2ClH.4H^2O$. — Ce sel est obtenu par action de l'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de base, les cristaux sont redissous dans l'eau et abandonnent des prismes fusibles à 220°.

(33) 1000 cm³ SO^4H^2 *n* correspondent, en présence de rouge Congo, à 99 g. de (2'-cycloheptanol)-pipérazine, dont le P. M. est égal à 198.

Dosage H^2O. — Subst., 0,300 g.; Perte à 100°, 0,062 g. — Trouvé : H^2O 0/0, 20,66. — Calculé pour $C^4H^8N^2.C^7H^{13}O.2ClH.4H^2O$: H^2O 0/0, 20,98.

Dosage ClH. — Subst., 0,084 g.; NO^3Ag *n*/10 utilisé, 6,1 cm³. — Trouvé : ClH 0/0, 26,50. — Calculé pour $C^4H^8N^2.C^7H^{13}O.2ClH$.ClH 0/0, 26,94.

Le dichlorhydrate cristallise donc avec quatre molécules d'eau.

1.4-bis-(2'-cycloheptanol-2'-)N-pipérazine : $C^{18}H^{34}O^2N^2$

Cette base est formée de cristaux losangiques peu solubles dans l'eau, faiblement hygroscopiques, fusibles à 78-79°, nettement anesthésiqnes.

Détermination de l'alcalinité. — L'indicateur utilisé est le rouge Congo, en présence duquel la pipérazine est bibasique.

Subst., 0,160 g.; SO^4H^2 *n*/10, 10,2 cm³ (34). — Trouvé : 0,158 g.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,095 g.; HONa *n*/10, 6,1 cm³. — Trouvé : N 0/0, 8,98. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^7H^{13}O)^2$. N 0/0, 9,03.

Quelques dérivés ont été préparés et dosés.

Picrate. $C^4H^8N^2.(C^7H^{13}O)^2.2C^6H^2(NO^2)^3OH$. — On l'obtient par addition de solution alcoolique d'acide picrique à la base dissous dans l'alcool.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,061 g.; HONa *n*/10, 6,2 cm³. — Trouvé : N 0/0, 14,22. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^7H^{13}O)^2.2C^6H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 14,58.

Le produit analysé est donc un dipicrate.

Chloroplatinate. $C^4H^8N^2.(C^7H^{13}O)^2.2ClH.Cl^4Pt$. — Ce composé est préparé par action du chlorure de platine sur le chlorhydrate de la base.

Dosage Pt. — Subst., 0,295 g.; Pt 0,082. — Trouvé : Pt 0/0, 27,78. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^7H^{13}O)^2.2ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 27,08.

Chlorhydrate. $C^4H^8N^2.(C^7H^{13}O)^2.2ClH.6H^2O$. — Ce sel est obtenu par addition d'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique à une solution alcoolique de base; par recristallisation dans l'eau, se séparent de petites plaques cristallines, se décomposant par chauffage à 225°.

Dosage H^2O. — Subst., 0,336 g.; Perte à 100°, 0,072 g. Trouvé : H^2O 0/0 21,42. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^7H^{13}O)^2.2ClH.6H^2O$.$H^2O$ 0/0, 21,99.

Dosage ClH. — Subst., 0,180 g.; NO^3Ag *n*/10 utilisé, 9,6 cm³. — Trouvé : ClH 0/0, 19,46. — Calculé pour $C^4H^8N^2(C^7H^{13}O)^2.2ClH$.ClH 0/0, 19,06.

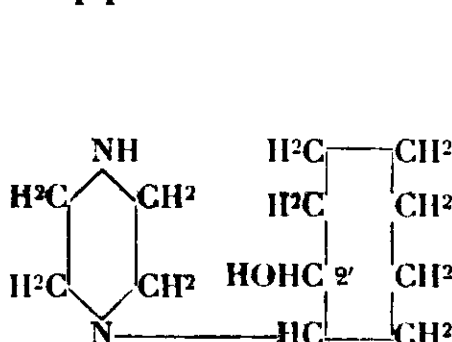
Le dichlorhydrate cristallise donc avec six molécules d'eau.

En résumé, par action de l'*o*-chlorocycloheptanol ou de l'époxycycloheptane sur l'hydrate de pipérazine en excès, on obtient à la fois la (2'-cycloheptanol-)N-pipérazine (F. 41-42°) et la 1.4-bis-(2'-cycloheptanol-2'-)N-pipérazine (F. 78-79°), mais le rendement en dérivé disubstitué est toujours faible.

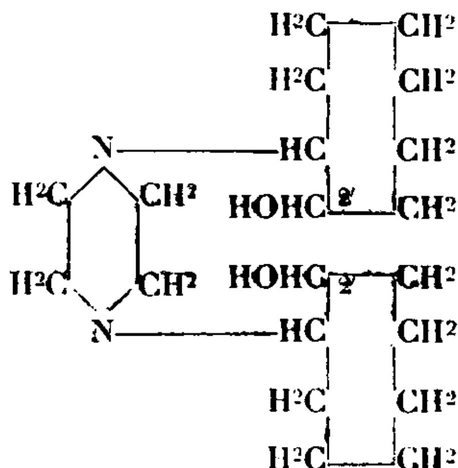
(34) 1000 cm³ SO^4H^2 correspondent, en présence de rouge Congo, à 155 g. de 1-4-bis-(2'-cycloheptanol-2')-N-pipérazine, dont le P.M. est égal à 310.

VI. — Action de l'*o*-chlorocyclooctanol et de l'époxycyclooctane sur la pipérazine.

La réaction de condensation doit nous fournir deux amino-alcools résultant d'une simple ou double substitution sur les atomes d'azote de la pipérazine :



(2' cyclooctanol) N pipérazine



1-4 *bis* (2' cyclooctanol 2') N pipérazine

o-Chlorocyclooctanol. — Le cyclooctène (C^8H^{14}, Eb_{760} : 142-144°) entrevu par Willstätter et Wasser (35) en partant de la diméthylamino-granatine, a été préparé par M. Godchot et Mlle Cauquil (36) par déshydratation du cyclooctanol (Eb_{20} : 106-110°, F. 15°) par l'anhydride phtalique bouillant; cet alcool est obtenu par réduction, par le sodium en présence d'éther et de solution saturée de bicarbonate de sodium, de la cyclooctanone (Eb_{760} : 196°) prenant naissance dans la décomposition de l'azélaate de thorium à 350° dans le vide, ainsi que Ruzicka et Brugger l'ont signalé.

L'*o*-chlorocyclooctanol s'obtient par action de l'acide hypochloreux sous forme de chlorurée sur le cyclooctène : après extraction à l'éther, distillation du solvant et rectification on sépare la chlorhydrine (Eb_{20} : 128-130°).

Époxycyclooctane. — M. Godchot et Mlle Cauquil (37) l'ont préparé avec un rendement de 80 0/0 environ selon la méthode de Prileshajew (38) par action de l'acide perbenzoïque en solution chloroformique sur le cyclooctène à 0°; après rectification l'oxyde se présente sous forme d'un liquide (Eb_{760} : 188-189°) prenant en masse par refroidissement (F. 45°).

Nous avons préparé l'époxycyclooctane en traitant une solution éthérée de chlorhydrine par la potasse fondue pulvérisée; cette méthode nous conduit au même composé, mais le rendement, déterminé par dosage argentimétrique du chlorure de potassium formé, n'est que de 62 0/0.

(35) Willstatter et Wasser, *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 1180.
(36) M. Godchot et Mlle Cauquil, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 1202.
(37) M. Godchot et Mlle Cauquil, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 962.
(38) Prileshajew, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 4881.

I. — *Action de l'o-chlorocyclooctanol sur la pipérazine.*

On chauffe à reflux durant trois heures à 200° cinq parties d'hydrate de pipérazine et une partie de chlorhydrine de cyclooctène; après distillation de l'excès de pipérazine dans le vide, la masse solide est dissoute dans l'eau faiblement chlorhydrique et le filtrat est additionné de potasse : il se sépare des cristaux microscopiques qui, après lavage à l'eau, sont fusibles à 84-85° et ne présentent aucune réaction avec le sulfure de carbone. La solution aqueuse alcaline est entraînée à la vapeur d'eau et le distillat additionné de chlorure mercurique, le sel de mercure ainsi formé, est décomposé par une solution de potasse à l'ébullition et fournit une substance blanche qui, purifiée par cristallisation dans l'alcool, donne des aiguilles soyeuses, déliquescentes, fusibles à 38-39° et précipitant par le sulfure de carbone.

Nous montrerons que les deux dérivés obtenus sont la *1.4-bis-(2'-cyclooctanol-2'-)N-pipérazine* et la *(2'-cyclooctanol-)N-pipérazine.*

II. — *Action de l'époxycyclooctane sur la pipérazine.*

Par chauffage prolongé de la pipérazine et de l'oxyde à 180°, on parvient uniquement au dérivé monosubstitué (F. 39°) ; cependant l'époxycyclooctane réagissant sur la (2'cyclooctanol-)N-pipérazine fournit la 1.4-bis-(2'-cyclooctanol-2'-)N-pipérazine (F. 84-85°), avec un excellent rendement.

L'étude de ces deux amino-alcools sera brève, le cyclooctène prenant naissance avec un mauvais rendement, à partir de l'huile de ricin.

(2'-cyclooctanol-)N-pipérazine : $C^{12}H^{24}ON^2$

Cette base est fortement déliquescente et très soluble dans l'eau, après passage sur plaque poreuse dans le vide elle est fusible à 39°; elle présente en outre un pouvoir anesthésique local assez prononcé.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,055 g.; HONa $n/10$, 5,1 cm³. — Trouvé : N 0/0, 12,98. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^8H^{15}O$: N 0/0, 13.20.

Quelques dérivés ont été préparés et analysés.

Picrate. $C^4H^9N^2.C^8H^{15}O.2C^6H^2(NO^2)^3OH$. — Il est préparé par mélange de deux solutions alcooliques de base et d'acide picrique; après recristallisation dans l'alcool, il se présente sous forme d'aiguilles jaunes se décomposant vers 250°.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,083 g.; HONa $n/10$, 10,1 cm³. — Trouvé : N 0/0, 16,98. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^8H^{15}O.2C^6H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 16,71.

Le produit analysé est donc un dipicrate.

Dithiocarbamate. — Ce produit s'obtient par addition de sulfure de carbone à une solution alcoolique de base, il se décompose vers 220°.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,083 g.; HONa $n/10$, 6,0 cm³. — Trouvé : N 0/0, 10,12. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^8H^{15}O.CS^2$: N 0/0, 9,72.

Chloroplatinate. $C^4H^9N^2.C^8H^{15}O.2ClH.Cl^4Pt$. — Ce sel est

obtenu par action du chlorure de platine sur le chlorhydrate de la base. il se décompose par chauffage à 260°.

Dosage Pt. — Subst., 0,184 g.; Pt, 0,057 g. — Trouvé : Pt 0/0, 30,97. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^8H^{15}O.2ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 31,35.

1.4-bis-(2′-cyclooctanol-2′-)N-pipérazine : $C^{20}H^{38}O^2N^2$.

Cette base se présente sous forme de cristaux fusibles à 84-85°, très peu solubles dans l'eau, et possédant un certain pouvoir anesthésique local.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,080 g.; HONa *n*/10, 4,5 cm³. — Trouvé : N 0/0, 7,87. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^8H^{15}O)^2$: N 0/0, 8,28.

Picrate. $C^4H^8N^2.(C^8H^{15}O)^2.2C^6H^2(NO^2)^3OH$.— Après recristallisation dans l'alcool, ce corps apparaît sous forme de fines aiguilles se décomposant vers 270°.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,097 g. ; HONa *n*/10, 9,5 cm³. — Trouvé : N 0/0, 13,81. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^8H^{15}O)^2.2C^6H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 14,07.

Le produit analysé est donc un dipicrate.

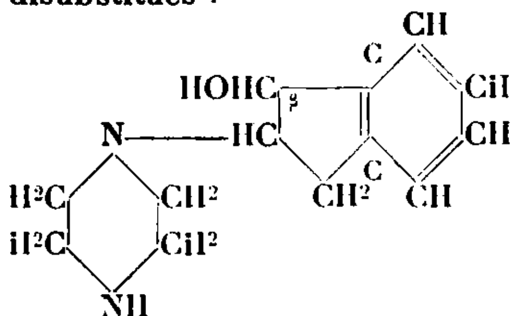
Chloroplatinate. $C^4H^8N^2.(C^8H^{15}O)^2.2ClH.Cl^4Pt$. — Ce sel est obtenu par action du chlorure de platine sur le chlorhydrate de la base, et se décompose par chauffage à 270°.

Dosage Pt. — Subst., 0,182 g. ; Pt 0,048 g. — Trouvé : Pt 0/0, 26,37. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^8H^{15}O)^2.2ClH.Cl^4Pt$. : Pt 0/0, 26,07.

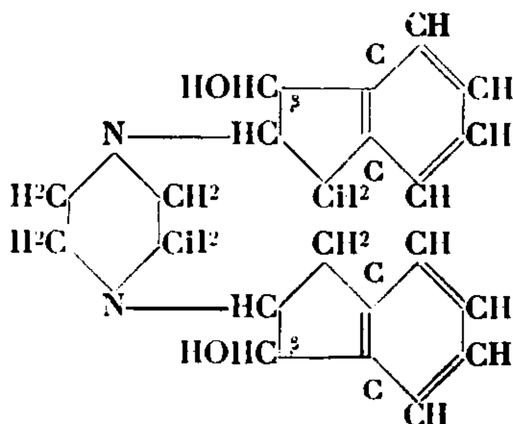
L'ensemble de ces analyses permet donc d'affirmer que l'on a obtenu la (2′-cyclooctanol-)N-pipérazine (F. 38-39°) et la 1.4-bis-(2′-cyclooctanol-2′-)N-pipérazine (F. 84-85°), mais seul l'*o*-chlorocyclooctanol condensé avec la pipérazine permet de les atteindre, alors que l'époxycyclooctane ne fournit que le dérivé de monosubstitution.

VII. — Action de l'oxyde et de la bromhydrine de l'indène sur la pipérazine.

En faisant agir l'oxyde ou la bromhydrine de l'indène sur la pipérazine, on doit obtenir deux dérivés amino-alcools mono et disubstitués :



(β-indène-ol) N pipérazine



1-4 *bis* (β-indène-ol β) N pipérazine

Rappelons brièvement les modes de préparation de la bromhydrine et de l'oxyde d'indène.

Bromhydrine d'indène. — Pour son obtention, nous avons utilisé l'indène pur (Eb_{760} : 180°). La technique de Pope et Read (39) nous a permis de préparer cette bromhydrine par action d'une solution bromo-bromurée chaude sur l'indène ; le composé solide est essoré après refroidissement et recristallisé dans l'alcool, il se sépare des aiguilles prismatiques à peine colorées fusibles à 130°.

Oxyde d'indène. — En partant de la bromhydrine prédédente, nous avons obtenu ce composé ainsi que Van Loon (40) l'a décrit pour la première fois par action de la potasse finement pulvérisée en solution éthérée ; le solvant est évaporé et abandonne un résidu qui redistillé dans le vide, fournit l'oxyde d'indène (Eb_{18} : 113-115°), cristallisant par refroidissement en prismes rhomboïdaux fusibles à 30°. Ce composé a été utilisé aussitôt, car il est susceptible de se polymériser.

Boeseken et Derx (41) ont obtenu le même corps par action directe de l'acide perbenzoïque en solution chloroformique sur l'indène à 0°.

I. — Action de la bromhydrine d'indène sur la pipérazine.

Cinq parties d'hydrate de pipérazine sont chauffées à reflux à 160° durant trois heures, avec une partie de bromhydrine d'indène ajoutée progressivement ; la pipérazine en excès est ensuite éliminée par distillation dans le vide, et le résidu dissous dans l'acide chlorhydrique dilué est additionné de potasse ; aucune précipitation n'a lieu, aussi on entraîne par un courant de vapeur d'eau et traite le distillat par le chlorure mercurique ; par décomposition du sel de mercure à l'aide de la potasse à l'ébullition, on sépare après recristallisation dans l'éther et l'alcool des cristaux en tables, fusibles à 72-73°, précipitant par le sulfure de carbone, qui représentent comme nous le verrons la *(β-indène-ol-)pipérazine.*

II. — Action de l'oxyde d'indène sur la pipérazine.

En remplaçant la bromhydrine par l'oxyde d'indène, on parvient à un résultat identique, et nous n'avons pu mettre en évidence le dérivé disubstitué.

Nous sommes cependant arrivé à préparer la *1.4-bis-(β-indène-ol-β-)N-pipérazine* par action de l'oxyde d'indène sur la (β-indène-ol)N-pipérazine prise en quantité équimoléculaire ; il se forme en effet une base, sans action sur le sulfure de carbone, se décomposant vers 200° avant de fondre.



(β-Indène-ol-)N-pipérazine : $C^{13}H^{18}ON^{2}$

Ce composé obtenu comme il vient d'être indiqué, apparaît sous forme de cristaux tabulaires transparents solubles dans l'eau,

(39) Pope et Read, *J. Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 578.
(40) Van Loon, Thèse, Delft, 1919.
(41) Boeseken et Derx, *Rec. trav. Chim. Pays-bas*, 1921, t. **40**, p. 519.

faiblement hygroscopiques, à faible action anesthésique locale, fusibles à 72-73°.

Détermination de l'alcalinité. — L'indicateur utilisé est le rouge Congo, en présence duquel la pipérazine est bibasique.

Subst., 0,079 g.; SO^4H^2 $n/10$, 7,2 cm³. — Trouvé : 0,0785 (42).

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,064 g.; HONa $n/10$, 5,8 cm³. — Trouvé : N 0/0, 12,65. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^9H^9O$: N 0/0, 12,84.

Quelques dérivés ont été préparés et analysés.

Picrate. $C^4H^9N^2.C^9H^9O.2C^6H^2(NO^2)^3OH$. — On l'obtient par addition de solution alcoolique d'acide picrique à la solution alcoolique de la base; après purification par cristallisation dans l'alcool, il apparaît sous forme d'aiguilles jaunes se décomposant vers 240°.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,080 g.; HONa $n/10$, 9,6 cm³. — Touvé : N 0/0, 16,75. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^9H^9O.2C^6H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 16,56.

Le produit analysé est donc un dipicrate.

Dithiocarbamate. — Il est obtenu par addition de sulfure de carbone à la solution alcoolique de la base, il se décompose vers 220° avant de fondre.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,104 g.; HONa $n/10$, 7,2 cm³. Trouvé : N 0/0, 9,69. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^9H^9O.CS^2$: N 0/0, 9,52.

Chloroplatinate. $C^4H^9N^2.C^9H^9O.2ClH.Cl^4Pt$. — Ce sel est préparé par action du chlorure de platine sur une solution de chlorhydrate de la base; il se présente sous forme d'une poudre jaune se décomposant vers 245°.

Dosage Pt. — Subst., 0,345 g.; Pt 0,112 g. — Trouvé : Pt 0/0, 30,80. — Calculé pour $C^4H^9N^2.C^9H^9O.2ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 31,05.

1.4-Bis-(β-indène-ol-β-)N-pipérazine : $C^{22}H^{26}O^2N^2$.

Cette base, dont l'obtention a été signalée, se présente sous forme d'une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, sans action anesthésique, se décomposant vers 200° avant de fondre.

Détermination de l'alcalinité. — Elle a été effectuée par le procédé à la touche, en présence de papier au rouge Congo.

Subst., 0,071 g.; SO^4H^2, $n/10$, 4,0 cm³ (43). — Trouvé : 0,070.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,090 g., HONa; $n/10$, 5,2 cm³. — Trouvé : N 0/0, 8,09. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^9H^9O)^2$: N 0/0, 8,00.

Quelques dérivés ont été préparés et dosés.

Picrate. $C^4H^8N^2.(C^9H^9O)^2.2C^6H^2(NO^2)^3OH$. — On l'obtient par mélange des deux solutions alcooliques d'acide picrique et de base.

(42) 1000 cm³. SO^4H^2 n correspondent en présence de rouge Congo, à 109 g. (β-indène-ol)-N-pipérazine dont le P. M. est égal à 218.

(43) 1000 cm³ SO^4H^2 n correspondent en présence de rouge Congo à 175 g. de 1.4-bis-(β-indène-ol)-N-pipérazine, dont le P. M. est égal à 350.

Dosage N (Kjeldahl-Ronchèse). — Subst., 0,063 g.; HONa $n/10$, 6,1 cm³. — Trouvé : N 0/0, 13,77. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^9H^8O)^2.2C^6H^2(NO^2)^3OH$: N 0/0, 13,86.

Le produit analysé est donc un dipicrate.

CHLOROPLATINATE. $C^4H^8N^2.(C^9H^8O)^2.2ClH.Cl^4Pt$. — Ce sel est obtenu par addition de chlorure de platine à une solution de chlorhydrate de la base.

Dosage Pt. — Subst., 0,550 g.; Pt, 0,142 g. — Trouvé : Pt 0/0, 25,85. — Calculé pour $C^4H^8N^2.(C^9H^8O)^2.2ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 25,65.

Par action de la bromhydrine ou de l'oxyde d'indène sur l'hydrate de pipérazine, nous n'avons pu obtenir que la (β-indène-ol-)N-pipérazine (F. 72-73°), sans traces de 1.4-bis-(β-indène-ol-β-)N-pipérazine, cette dernière pouvant prendre naissance par action de l'oxyde d'indène sur la base de monosubstitution.

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

N° 70. — Homologues supérieurs en β de l'acide camphorique et β-homocamphre; par F. SALMON-LEGAGNEUR.

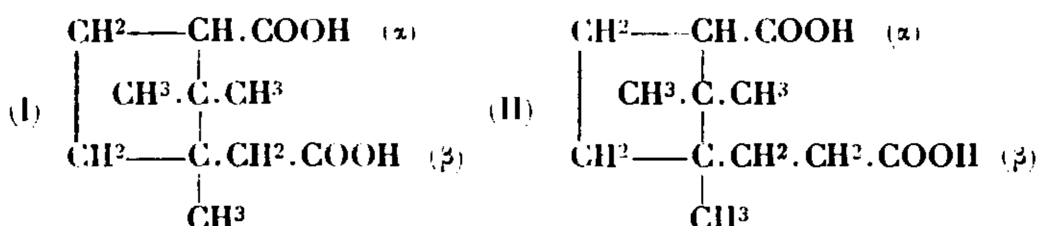
(1.3.1932.)

L'objet de ce mémoire est la préparation des deux premiers homologues supérieurs en β de l'acide camphorique, non signalés jusqu'à présent. L'acide α-carboxy-camphocéane-β-propionique (deuxième homologue en β de l'acide camphorique), a été obtenu en premier lieu par la condensation de l'acide β-aldéhyde-camphorique de Bredt avec l'éther bromoacétique, suivie d'une réduction. La calcination du sel de plomb de cet acide a permis de réaliser avec de bons rendements la synthèse d'une nouvelle cétone, homologue du β-camphre : le β-homocamphre. Enfin à partir de ce dernier composé, il a été possible de préparer le premier homologue en β de l'acide camphorique : l'acide β-homocamphorique ainsi que quelques-uns de ses dérivés. La constitution de l'acide β-homocamphorique a été vérifiée par la calcination de son sel de plomb qui conduit ainsi qu'il était normal de s'y attendre au β-camphre de Lankshear, Bredt et Perkins.

Les deux premiers homologues supérieurs en α de l'acide camphorique : l'acide homocamphorique (1) et l'acide, improprement appelé hydrocamphorylacétique (2), sont connus depuis fort longtemps. Ce dernier notamment a servi de point de départ pour la synthèse de l'α-homocamphre (3). Mais aucun homologue en β de l'acide camphorique, tel que l'acide β-homocamphorique (I) ou

(1) HALLER, ce *Bull.*, 1879 (2), t. 32, p. 421.
(2) WINZER, *Lieb. Ann.*, 1890, t. 257, p. 303.
(3) LAPWORTH et ROYLE, *Journ. Chem. Soc.*, 1920, t. 117, p. 743.

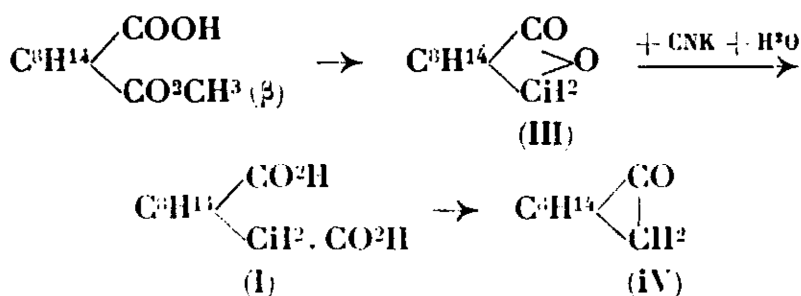
l'acide α-carboxy-camphoceane-β-propionique (II) (4), n'a été signalé jusqu'à ces dernières années :



Cependant l'étude comparative des propriétés physiques et chimiques des termes des deux groupes d'acides est intéressante à faire. En effet, dans la série β, la chaîne latérale carboxylée la plus longue est fixée sur le carbone tertiaire du noyau cyclopentane, le carboxyle rattaché directement au cycle étant lié d'autre part à un atome de carbone secondaire; dans la série α l'ordre d'attache des deux radicaux acides est inversé; cette différence dans la structure doit donc se traduire vraisemblablement par des différences dans le comportement chimique et optique des acides des deux séries. De plus, il sera également intéressant de comparer entre eux les divers termes de la série β à mesure que la fonction carboxyle s'éloignera du noyau sur la chaîne latérale située en β.

Le présent mémoire a seulement pour objet la préparation des deux premiers homologues supérieurs en β de l'acide camphorique et de quelques-uns de leurs dérivés. J'étudierai comparativement dans un travail ultérieur les propriétés des acides ainsi préparés et celles des isomères correspondants de la série α.

En 1905, Haller et Blanc (5), ayant en vue la préparation du β-camphre (IV), avaient tenté de préparer l'acide β-homocamphorique (I) par réduction du camphorate acide de méthyle β et action du cyanure de potassium sur la β-campholide ainsi isolée.



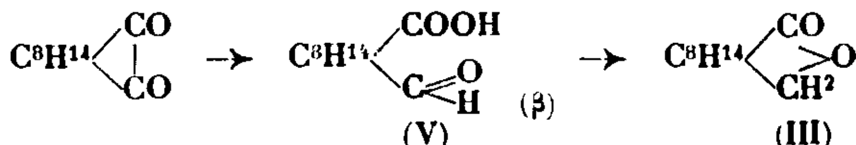
Mais la fonction éther-sel liée au carbone tertiaire se montra particulièrement rebelle à la réduction. En effet, en partant de un kg. de camphorate acide de méthyle β, il ne fut possible de préparer que 26 gr. de lactone. De plus, cette dernière se montra d'une inertie inattendue vis-à-vis, soit du cyanure de potassium, soit de

(4) J'ai adopté, pour la nomenclature de plusieurs composés décrits ici-même, le mot « camphoceane » comme désignant suivant la proposition de Bredt le carbure C^8H^{16} qui est le noyau de l'acide camphorique et de ses dérivés (*Liebig. Ann.*, 1898, t. **299**, p. **162**).

(5) Haller et Blanc, *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 697.

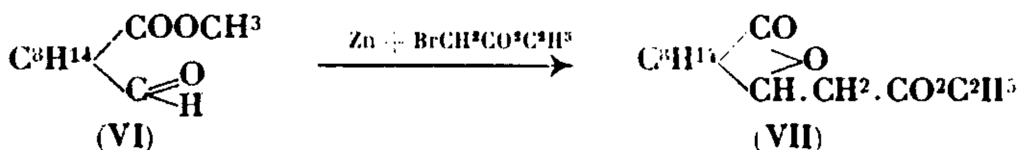
l'acide bromhydrique, si bien que les deux savants expérimentateurs durent renoncer à obtenir l'acide β-homocamphorique et le β-camphre par cette voie. Depuis le β-camphre ou « épicamphre » a bien été préparé simultanément par Lankshear, Bredt et Perkins (6) mais par des méthodes tout à fait différentes et sans passer par l'acide β-homocamphorique non signalé jusqu'à présent.

Plus tard Bredt (7) reproduisait avec beaucoup plus de facilité la β-campholide de Haller et Blanc par réduction de l'acide β-aldéhyde-camphorique (V) (8), lui-même préparé par fusion de la camphoquinone avec la potasse :



J'ai pensé que l'on pourrait profiter de la réactivité de la fonction aldéhyde située en β, de l'acide de Bredt pour y fixer en cette position une chaîne latérale carboxylée. Il devait alors être possible de réaliser ainsi par des réactions appropriées la synthèse de l'acide α-carboxy-camphoceane-β-propionique (II); celui-ci une fois isolé, on pouvait espérer obtenir par dégradation son homologue inférieur l'acide β-homocamphorique. J'ai en effet réussi à préparer ces deux acides en appliquant la série des réactions ci-après.

L'acide β-aldéhyde-camphorique de Bredt a tout d'abord été transformé en son éther méthylique (VI) par action successive du chlorure de thionyle et de CH^3OH. Puis, par condensation avec le zinc et le bromacétate d'éthyle, on a obtenu l'éther β-campholide-acétique (VII) :



Il est vraisemblable qu'au cours de cette condensation, il y a élimination spontanée d'une molécule d'alcoolate métallique mixte entre le groupement éther-sel situé en α et le dérivé organo-métallique formé intermédiairement sur la fonction aldéhyde. J'ai d'ailleurs donné antérieurement dans une étude de l'action des dérivés organomagnésiens sur les nitriles éthers-sels de la série camphorique quelques exemples d'une cyclisation analogue (9). Ceci explique, pourquoi il n'a pas été possible d'isoler le diéther de l'acide alcool qui devrait être le produit normal de la réaction.

(6) Lankshear et Perkins, *Proc. Chem. Soc.*, 1911, t. **27**, p. 167; Bredt, *Chem. Ztg.* 1911, t. **35**, p. 715; Bredt et Perkins, *J. Chem. Soc.*, 1913, t. **103**, p. 2182.

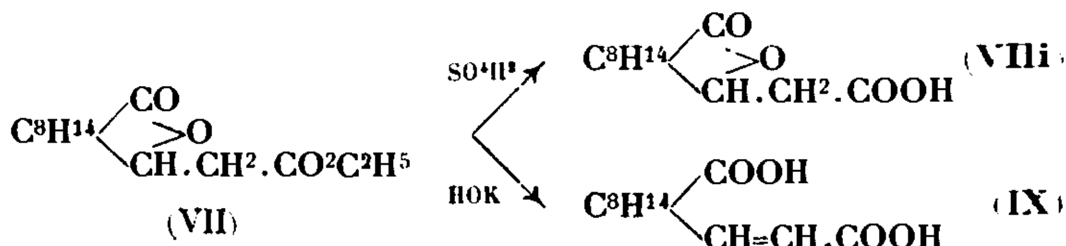
(7) Bredt, *J. prakt. Chem.*, 1917, t. **95**, p. 63.

(8) Bredt a nommé cet acide : « camphozean-aldehydsäure (tert. sec.) »; la dénomination d'acide β-aldéhyde-camphorique est plus simple tout en étant aussi précise.

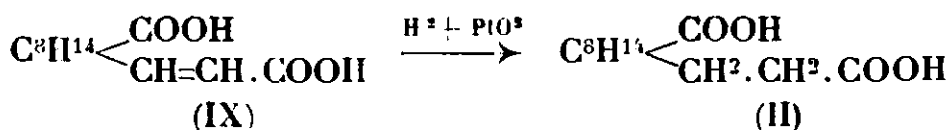
(9) F. Salmon-Legagneur, *Ann. chim.*, 1927 (10), t. **8**, p. 22 et 48.

Cette cyclisation au cours de la condensation se produit également, si, au lieu d'employer l'éther méthylique, on part de l'éther éthylique de l'acide β-aldéhyde-camphorique (préparé d'une façon analogue); on aboutit naturellement dans ce cas au même éther β-campholide-acétique; le rendement seul étant légèrement diminué par le changement de la fonction éther-sel.

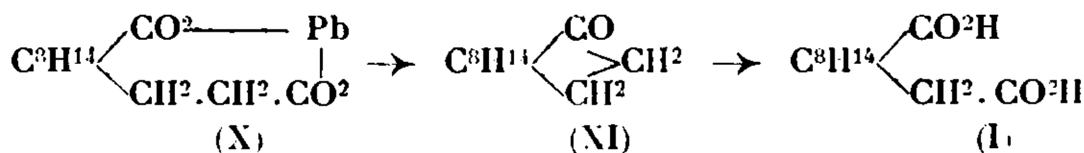
L'éther β-campholide-acétique ainsi préparé ne conduit à l'acide correspondant (VIII) que par hydrolyse en milieu acide (SO^4H^2 à 20 0/0). Quand on emploie, au contraire, pour la saponification une lessive alcaline il y a ouverture du cycle, formation d'une liaison éthylénique et l'on obtient l'acide α-carboxycamphoceane-β-acrylique (IX) :



Ce nouvel acide, oxydé par le permanganate alcalin, donne bien de l'acide camphorique, ce qui est conforme à la position attribuée à la double liaison; de plus soumis à l'hydrogénation catalytique en présence d'oxyde de platine (méthode d'Adams) il absorbe quantitativement deux atomes d'hydrogène pour donner l'acide α-carboxy-camphoceane-β-propionique (II) avec un excellent rendement :



En possession du deuxième homologue en β de l'acide camphorique, il restait à passer de celui-ci à l'homologue inférieur : l'acide β-homocamphorique. Pour cela, il était tout indiqué de procéder à la calcination du sel de plomb (X) afin d'aboutir par élimination d'une molécule de CO^3Pb à une nouvelle cétone, homologue du β-camphre : le β-homocamphre (XI) qu'il devait être ensuite possible d'oxyder en acide β-homocamphorique :



Le premier stade de cette préparation s'effectue normalement et j'ai pu isoler assez aisément la cétone cherchée. En prenant certaines précautions, notamment en opérant dans un courant de gaz carbonique, le rendement de la calcination peut s'élever jusqu'à 75 0/0 en produit brut et 60 0/0 en β-homocamphre pur. La calcination du sel de thorium a été également essayée, mais dans ce cas-là on ne dépasse guère 25 0/0 en produit brut. Le β-homocamphre obtenu fond à 202° ; il est dextrogyre, de même signe par

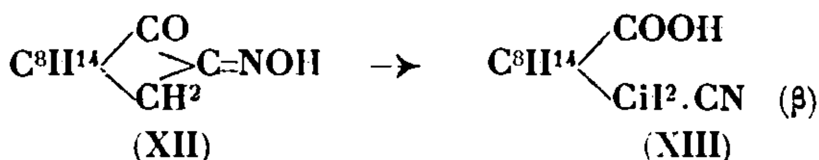
conséquent que le camphre droit initial qui a servi à la préparation de la camphoquinone, point de départ de cette synthèse. Il possède une odenr rappelant celle du camphre et est comme ce dernier sublimable et entraînable à la vapeur d'eau.

Pour réaliser le deuxième stade du passage à l'acide β-homocamphorique, j'avais pensé qu'il suffirait d'oxyder le β-homocamphre par l'acide nitrique pour avoir l'acide cherché. En fait, il se forme bien dans ces conditions un composé acide mais en quantité très faible : le produit principal est un composé neutre, fondant à 82-83° dont la teneur centésimale concorde avec celle d'un dérivé dinitré du β-homocamphre.

Aussi, ai-je préféré préparer l'acide β-homocamphorique de la façon suivante qui a de plus l'avantage de ne laisser aucun doute sur la constitution des produits isolés par ce processus : le β-homocamphre, par action de l'amidure de sodium et du nitrite d'amyle, a été transformé en son dérivé isonitrosé : $C^8H^{14}<{CO \atop CH^2}>C=NOH$ (XII); le groupement [=NOH] ne peut se fixer ici que sur le carbone le moins substitué voisin de la fonction cétone. Puis l'isonitroso-β-homocamphre a été traité successivement par le chlorure de thionyle et par l'eau. Dans une publication antérieure (10), j'ai montré que l'isonitrosocamphre ordinaire, traité d'une façon identique, donne l'α-mononitrile de l'acide camphorique (le produit intermédiaire étant le chlorure de l'acide nitrile final) :

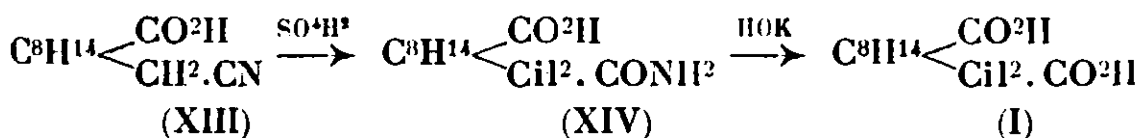


de même dans le cas présent, il y a rupture de la liaison entre les fonctions cétone et oxime et l'isonitroso-β-homocamphre se transforme en β-mononitrile de l'acide β-homocamphorique (XIII) :



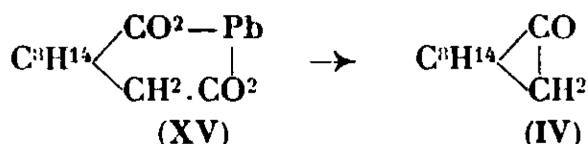
Il est nécessaire, pour obtenir des résultats satisfaisants, dans la réaction ci-dessous, d'opérer en présence d'un large excès de chlorure de thionyle sinon l'isonitroso-homocamphre non encore attaqué, réagissant sur le produit chloré intermédiaire, donne des produits de condensation qui diminuent sensiblement le rendement de l'opération.

Enfin, les saponifications successives du β-mononitrile de l'acide β-homocamphorique par l'acide sulfurique à 85 0/0, puis par la potasse ont donné l'acide β-homocamphoramique (XIV) et l'acide β-homocamphorique (I) :



(10) F. Salmon-Legagneur, *Ann. Chim.*, 1927 (10), t. 7, p. 398.

Il restait, pour parachever cette longue suite de réactions, à vérifier que la calcination du β-homocamphorate de plomb (XV) conduisait bien au β-camphre ou épicamphre (IV) de Lankshear, Bredt et Perkins, préparé par plusieurs méthodes différentes à partir du camphre droit ordinaire (11) :



c'est bien ce que l'on observe. Le rendement de la calcination ne dépasse pas il est vrai 30 0/0 mais le β-camphre, que l'on isole, présente toutes les propriétés décrites par Bredt et Perkins pour leur épicamphre : même point de fusion et même pouvoir rotatoire, ainsi que faculté de donner une oxime et une semicarbazone fondant respectivement aux températures indiquées pour chacun de ces deux dérivés. L'identité de ce camphre avec le β-camphre, déjà connu, ne fait donc pas de doute.

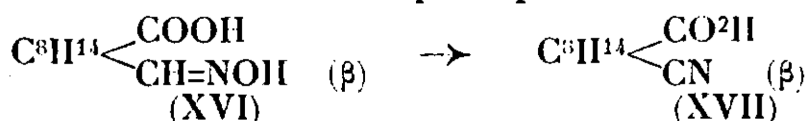
En résumé, on voit que la suite des réactions décrites ci-dessus, permet de préparer les deux premiers homologues supérieurs en β de l'acide camphorique en passant de plus par un nouvel homologue du β-camphre : le β-homocamphre qu'il sera intéressant d'étudier d'une façon plus approfondie. Il est évident que le nombre important d'opérations qu'il est nécessaire d'effectuer avant d'arriver au but cherché demande un certain laps de temps; mais toutes ces réactions successives, simples à réaliser et ne nécessitant aucun appareillage compliqué, donnent sinon d'excellents, du moins des rendements très acceptables. La réaction la moins rémunératrice est le passage de l'éther β-aldéhyde-camphorique à l'éther β-campholide-acétique qui ne s'effectue qu'avec un rendement de 50 0/0 environ; encore peut-on améliorer ce chiffre si au lieu d'isoler l'éther β-campholide-acétique, on saponifie le produit brut de la réaction pour avoir directement l'acide α-carboxycamphoceane-β-acrylique. Toutes les autres opérations conduisent à des rendements supérieurs. En partant ainsi de 145 g. de camphoquinone, (c'est-à-dire de 220 g. de camphre environ) on peut aboutir à 22 g. de β-homocamphre et à 11 à 12 g. d'acide β-homocamphorique, ce qui suppose un rendement moyen pour les sept premières réactions successives de 75 0/0 et de près de 80 0/0 pour le total des onze opérations.

Quant au β-camphre, dont la préparation n'a été effectuée que dans un but de vérification avec un rendement inférieur à 30 0/0 à partir de l'acide β-homocamphorique, il est vraisemblable qu'on aura encore avantage à le préparer par l'une des méthodes indiquées par Bredt et Perkins.

Au cours de ce travail, j'ai également vérifié que la β-campholide qu'on obtenait par réduction de l'acide β-aldéhyde-camphorique était bien identique à la β-campholide de M. Haller par com-

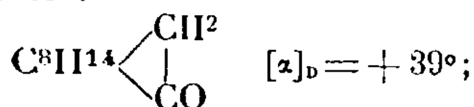
(11) Dans aucune de ces méthodes il n'y a rupture, puis rétablissement d'une liaison du noyau bicycloheptanone.

paraison directe avec un échantillon que j'ai pu retrouver dans la collection de mon regretté maître. D'autre part, la vérification suivante a en outre été effectuée : l'oxime de l'acide β-aldéhyde-camphorique a pu être transformée par action du chlorure de thionyle en le β-mononitrile de l'acide camphorique :

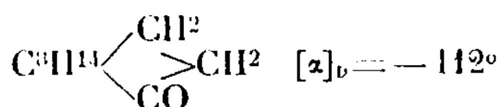


Ceci confirme que le groupement aldéhyde dans l'acide β-aldéhyde-camphorique se trouve bien en position β. De plus la réaction précédente peut servir de base pour une nouvelle méthode intéressante de préparation du β-nitrile de l'acide camphorique, plus rapide et plus économique que celle usitée jusqu'à maintenant (12).

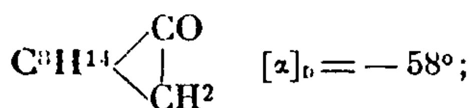
Avant d'aborder la partie expérimentale de ce travail, je ferai une brève remarque sur les pouvoirs rotatoires des composés décrits ici-même. A part l'éther β-campholide-acétique et l'acide correspondant qui sont lévogyres tous les autres corps préparés dévient la lumière polarisée à droite. Le β-homocamphre en particulier est fortement dextrogyre; il est intéressant à ce sujet, de rapprocher le pouvoir rotatoire de ce corps de celui du camphre droit ordinaire dont il dérive en définitive et de ceux du β-camphre et de l'α-homocamphre (préparés également à partir du camphre droit). Les chiffres obtenus pour ces quatre corps, en solution dans le benzène pour une concentration moyenne de 4 0/0, sont les suivants :



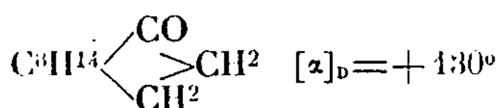
α-camphre droit,



α-homocamphre.



β-camphre.



β-homocamphre.

On voit que dans les deux cas, quand on passe de l'α ou du β-camphre au camphre homologue correspondant, le pouvoir rotatoire change de signe et est augmenté en valeur absolue de plus du double. Dans les deux cas également, le passage de la fonction cétone de la position β à la position α change de même le signe de la rotation et l'augmente légèrement en valeur absolue.

Les pouvoirs rotatoires des acides homologues en β ou en α de l'acide camphorique sont, par contre, toujours dextrogyres comme celui d'ailleurs de l'acide camphorique.

Partie expérimentale.

Préparation de l'acide et des éthers β-aldéhyde-camphoriques.

L'isonitrosocamphre, qui a servi de matière première de départ, a été préparé à partir du camphre droit des Laurinées suivant la

(12) Hoogewerf et Van Dorp, *Rec. trav. chim. P.-B.*, 1895, t. 14, p. 252.

technique que j'ai indiqué dans une publication antérieure (13). La camphoquinone a été obtenue en traitant l'isonitrosocamphre par l'aldéhyde et l'acide chlorhydrique suivant l'excellente et très rapide méthode de Lapworth (14). Finalement, en tenant compte du camphre que l'on peut facilement récupérer dans la préparation de l'isonitrosocamphre, il est possible à partir de 1 kg. de camphre droit de préparer 650 à 700 g. de camphoquinone propre.

Pour transformer la camphoquinone en acide β-aldéhyde-camphorique, j'ai simplifié quelque peu la technique de Bredt, en particulier le traitement du produit de la réaction par l'acide sulfureux n'a pas été jugé indispensable. De plus, au lieu d'opérer la fusion à la potasse dans un creuset en argent par portion de 15 g., on s'est contenté de travailler avec un bécher de 500 cm^3 en Pyrex et sur 35 g. de camphoquinone à la fois; le bécher en Pyrex est dans ces conditions assez peu attaqué par la potasse et peut servir pour plus de trente fusions successives. En définitive, on s'est arrêté au mode opératoire suivant. On introduit dans le bécher en Pyrex : 35 g. de camphoquinone sèche, 80 g. de potasse en pastilles et 70 g. d'eau. Le bécher est plongé dans un bain métallique, lui-méme chauffé par l'intermédiaire d'un bain d'air au moyen d'un fourneau à gaz. La température est réglée de façon qu'un thermomètre plongeant dans le bain d'air, indique 270 à 290°. Pendant le temps de chauffe on brasse le contenu du bécher avec un agitateur en Pyrex et, au bout d'une 1/2 heure ou 3/4 d'heure environ, au moment où le produit de la réaction commence à devenir assez pâteux (il faut se garder de pousser jusqu'à la solidification complète), on cesse de chauffer. Après refroidissement le contenu du bécher est repris par 450 cm^3 d'eau. Tout doit se dissoudre intégralement et la solution ainsi obtenue est épuisée une ou deux fois à l'éther, pour éliminer les traces de camphoquinone qui n'aurait pas réagi, puis neutralisée et acidifiée légèrement par environ 300 à 325 cm^3 de SO^4H^2 à 20 0/0. L'acide β-aldéhyde-camphorique qui précipite sous forme d'huile, est alors isolé par trois épuisements successifs à l'éther. Le liquide éthéré obtenu est séché sur sulfate de sodium et distillé au bain-marie. Le résidu restant constitue l'acide β-aldéhyde-camphorique qui ne tarde pas à cristalliser progressivement.

Pour transformer l'acide en ses éthers méthylique et éthylique je me suis abstenu de le purifier davantage; je me suis contenté de joindre entre eux les produits bruts de plusieurs réactions successives (on peut aisément dans une journée opérer sur 145 g. de camphoquinone) et de les traiter après dessication dans le vide sulfurique par les quantités nécessaires de chlorure de thionyle et d'alcool méthylique ou éthylique. Les produits bruts de quatre opérations de 35 g. de camphoquinone ont été, par exemple, successivement chauffés avec 160 g. de $SOCl^2$ et 80 cm^3 de CH^3OH; on a finalement isolé après reprise par l'eau, épuisement à l'éther, lavage au CO^3Na^2, séchage sur SO^4Na^2 et distillation 97 g. d'éther méthylique bouillant à 137-139°/sous 16 mm. soit un rendement de 58 0/0.

(13) F. Salmon-Legagneur, *Ann. Chim.*, 1927 (10), t. 7, p. 393.
(14) Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 1134

Ether méthylique de l'acide β-aldéhyde camphorique (VI) : $C^{11}H^{18}O^{3}$
(*Triméthyl-1.2.2.-aldo-1-carboxyméthyle-3-cyclopentane*).

Cet éther, rectifié, bout à 141-142° sous 18 mm. ou 133-134° sous 11 mm. Il est incolore, assez mobile et possède une odeur fine et pénétrante. Il s'oxyde assez facilement à la longue surtout par exposition à l'air et laisse alors déposer des cristaux de camphorate acide de méthyle α (F. 77°).

Analyse. — Subst., 0,1783 g.; CO^{2}, 0,4379 g.; $H^{2}O$, 0,1466 g. — Trouvé : C 0/0, 66,98; H 0/0, 9,19. — Calculé pour $C^{11}H^{18}O^{3}$: C 0/0, 66,62; H 0/0, 9,16.
Pouvoir rotatoire. — Dans $CH^{3}OH$: $c = 8{,}532$, $\alpha = + 7°{,}16'$ pour 1 dm.; d'où $[\alpha]_{D}^{20} = + 85°{,}1$.

Semicarbazone de l'éther aldéhyde : $C^{12}H^{21}O^{3}N^{3}$. Elle s'obtient de la façon habituelle en solution hydroacétique et est recristallisée dans l'alcool étendu. F. 184°.

Analyse. — Subst., 0,0991 g.; N, 13,9 cm^{3} à 16°; H.-f., 746 mm. Trouvé : N 0/0, 16.27. — Calculé pour $C^{12}H^{21}O^{3}N^{3}$: N 0/0, 16,45.

Ether éthylique de l'acide β-aldéhyde camphorique : $C^{12}H^{20}O^{3}$
(*Triméthyl-1.2.2-aldo-1-carboxéthyle-3-cylopentane*).

Cet éther s'obtient en employant dans la préparation précédente de l'alcool absolu ordinaire au lieu de l'alcool méthylique. Rectifié il bout à 144-145° sous 13 mm. Liquide incolore à odeur un peu moins pénétrante.

Analyse. — Subst., 0,2005 g.; CO^{2}, 0,4958 g.; $H^{2}O$, 0,1683 g. — Trouvé : C 0/0, 67,44; H 0/0, 9,39. — Calculé pour $C^{12}H^{20}O^{3}$: C 0/0, 67,88; H 0/0, 9,50.
Pouvoir rotatoire. — Dans $CH^{3}OH$: $c = 9{,}214$; $\alpha = + 6°{,}00'$ pour 1 dm.; d'où $[\alpha]_{D}^{18} = + 65°{,}1$.

Semicarbazone de l'éther aldéhyde : $C^{13}H^{23}O^{3}N^{3}$. Préparée en solution hydroacétique et recristallisée dans l'alcool en petites aiguilles, elle fond à F. 158-160°.

Analyse. — Subst., 0,0780 g.; N, 10,9 cm^{3} à 13°; H.-f. = 760 mm. — Trouvé : N 0/0, 15,76. — Calculé pour $C^{13}H^{23}O^{3}N^{3}$: N 0/0, 15,49.

Passage de l'acide β-aldéhyde-camphorique à la β-campholide ($C^{10}H^{16}O^{2}$) (III) *et au β-mononitrile de l'acide camphorique* ($C^{10}H^{15}O^{2}N$) (XVII).

Bredt dans son mémoire, se bornait à indiquer l'accord des propriétés physiques et chimiques de la β-campholide, qu'il avait obtenue par réduction de l'acide β-aldéhyde-camphorique, avec celles de la campholide isolée par Haller et Blanc dans la réduction du camphorate acide de méthyle-β; mais aucune comparaison directe n'avait encore été faite entre les produits préparés par les deux méthodes. Ayant eu l'occasion d'avoir entre les mains un échantillon de la β-campholide de Haller et Blanc (III), j'ai réduit par la méthode d'Adams (hydrogène gazeux en présence d'oxyde de platine), une petite quantité de β-aldéhyde-camphorate de méthyle en

solution alcoolique. La majeure partie du produit de réduction bouillait de 158° à 162° sous 19 mm. et était vraisemblablement constitué par l'éther de l'acide-alcool : $C^8H^{14}<{CO^2CH^3 \atop CH^2OH}$, ($C^{11}H^{20}O^3$), dont je n'ai pas poursuivi plus loin la purification, mais que j'ai traité intégralement par la potasse aqueuse pour le transformer en β-campholide. On obtient dans ces conditions un produit blanc solide, insoluble dans la potasse et qui recristallisé dans la ligroïne fondait à 218°. Comparé avec l'échantillon de Haller et Blanc, il s'est montré identique, le point de fusion de mélange étant également 218°.

De plus, la vérification suivante a été effectuée : l'oxime de l'acide β-aldéhyde camphorique (XVI) : $C^{10}H^{17}O^3N$ préparée suivant les indications de Bredt a été traitée par la quantité bi-moléculaire de chlorure de thionyle. Après reprise par l'eau et recristallisation du produit de la réaction le dérivé acide qu'on isole fondait à 109° et s'est montré identique à un échantillon de β-mononitrile de l'acide camphorique (XVII) préparé par la méthode d'Hoogewerf et van Dorp (12).

Action du zinc et de l'éther bromacétique sur les éthers de l'acide β-aldéhyde-camphorique.

On introduit ensemble dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et chauffé au bain-marie : 42 g. d'éther méthylique ou éthylique de l'acide β-aldéhyde camphorique, 55 g. d'éther bromacétique, 25 g. de zinc en tournures et 250 cm³ de benzène. La réaction s'amorce aisément, parfois à froid, sinon par léger chauffage. Dès qu'elle s'est déclarée, il est bon de maintenir une chaleur suffisante de façon qu'elle ne se ralentisse pas et de faire bouillir à reflux pendant une heure environ. Au bout de ce temps, la majeure partie du zinc a disparu, le contenu du ballon est repris par l'eau glacée et l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué, en quantité juste suffisante pour dissoudre l'oxyde de zinc. La solution benzénique est décantée, lavée deux fois à l'eau et au bicarbonate de sodium, puis séchée sur sulfate de sodium. On peut alors, soit la distiller intégralement pour obtenir l'éther β-campholide-acétique (VII), soit évaporer le benzène et traiter le résidu brut par la potasse pour avoir directement l'acide α-carboxy-camphocéane-β-acrylique. Cette deuxième manière d'opérer est beaucoup plus avantageuse au point de vue rendement quand on a en vue la préparation de ce dernier-acide.

Ether β-campholide-acétique (VII) : $C^{14}H^{22}O^4$.

Il s'obtient en distillant la solution benzénique précédente; après évaporation du benzène on recueille environ 26 g. de portion principale, passant de 204° à 207° sous 15 mm. et ne tardant pas à cristalliser. On purifie par recristallisation dans un mélange éther ligroïne et l'éther β-campholide-acétique se présente finalement sous forme d'aiguilles brillantes, solubles dans la plupart des solvants usuels et fondant à F. 52-53°.

Analyse. — Subst., 0,1607 g.; CO^2, 0,3900 g.; H^2O, 0,1283 g. — Trouvé C 0/0, 66,18; H 0/0, 8,93. — Calculé pour $C^{14}H^{22}O^4$: C 0/0, 66,10; H 0/0, 8,72.
Pouvoir rotatoire. — Dans CH^3OH : $c = 5,238$; $\alpha = -4°,50'$ pour 1 dm.; $[\alpha]_D^{23} = 92°,2$.

Acide β-campholide-acétique (*VIII*) : $C^{12}H^{18}O^4$.

L'éther fondant à 52° conduit à l'acide correspondant par chauffage an bain-marie avec l'acide sulfurique à 20 0/0 pendant quelques heures. Après refroidissement, l'acide β-campholide-acétique se dépose en houppettes qu'on recristallise dans l'eau chaude. Il fond à 213°.

Analyse. — Subst., 0,1555 g.; CO^2, 0,3618 g.; H^2O, 0,1153 g. — Trouvé : C 0/0, 63,46; H 0/0, 8,29. — Calculé pour $C^{12}H^{18}O^4$: C 0/0, 63,68; H 0/0, 8,02.
Pouvoir rotatoire. — Dans CH^4OH; $c = 4,102$; $\alpha = -2°,36'$ pour 1 dm.; $[\alpha]_D^{23} = -63°,3$.
Dosage acidimétrique. — 0,1582 g. d'acide sont neutralisés par 6,9 cm^3 de HOK $n/10$, d'où M = 229 (calculé M = 226).

L'acide β-campholide-acétique traité par la potasse à chaud donne l'acide α-carboxy-camphoceane-β-acrylique décrit ci-dessous :

Acide-α-carboxy-camphoceane-β-acrylique (*IX*) : $C^{12}H^{18}O^4$.
(*Triméthyl-1.2.2-propényloïque-1-carboxy-3-cyclopentane*)

Pour obtenir cet acide avec le meilleur rendement, le produit de la réaction de l'éther bromacétiqne sur l'éther β-aldéhyde-camphorique est traité, après évaporation du benzène, ainsi que je l'ai déjà indiqué par la potasse aqueuse. Pour 42 g. d'éther aldéhydique de départ on emploie 45 g. de potasse en morceaux dissous dans 250 cm^3 d'eau et le tout est chauffé pendant au moins une journée. Après refroidissement, la solution aqueuse est lavée avec un peu d'éther, pour éliminer la petite quantité d'huile non soluble, puis précipitée par un acide minéral dilué. L'acide brut est essoré, redissous à l'ébullition dans un mélange d'eau et d'alcool et traité pendant quelques instants par du noir carboraffin. Après filtrage et refroidissement, on obtient 27 g. environ d'acide α-carboxy-camphocéane-β-acrylique, à peine teinté et fondant à 174-176°.

Quand on veut préparer l'acide parfaitement blanc et pur, il est préférable dans ce cas de saponifier l'éther β-campholide-acétique distillé et fondant à 52°, mais le rendement dans ce cas est quelque peu diminué.

L'acide α-carboxy-camphocéane-β-acrylique n'est pas très soluble dans l'eau, même bouillante, dans laquelle il cristallise en paillettes ou en fines aiguilles. Il est facilement soluble dans les solvants organiques usuels.

Analyse. — Subst., 0,1566 g.; CO^2, 0,3611 g.; H^2O, 0,1169 g. — Trouvé : C 0/0, 63,25; H 0/0, 8,35. — Calculé pour $C^{12}H^{18}O^4$: C 0/0, 63,68; H 0/0, 8,02.
Pouvoir rotatoire. — Dans CH^3OH : $c = 4,022$; $\alpha = +2°,22'$ pour 1 dm.; $[\alpha]_D^{23} = +58°,8$.
Dosage acidimétrique.. — 0,1845 g. d'acide sont neutralisés par 15,9 cm^3 de HOK $n/10$, d'où M/2 = 115 (calculé M/2 = 113).

Le brome à froid n'est pas décoloré par l'acide α-carboxy-camphocéane-β-propionique. Par contre, celui-ci est immédiatement oxydé par le permanganate alcalin en acide eamphorique ce qui détermine bien la place de la liaison éthylénique; cette dernière étant d'ailleurs mise en évidence, par la réduction au moyen de l'oxyde de platine décrite plns loin qui conduit à l'acide α-carboxy-camphocéaue-β-propionique.

Ether diméthylique de l'acide α-carboxy-camphocéane-β-acrylique : $C^{14}H^{22}O^4$: (*Triméthyl-1.2.2-propényloate de méthyle-1-carboxy-méthyle-3-cyclopentane*).

Cet éther s'obtient par action successive de $SOCl^2$ et de CH^3OH sur l'acide : liquide incolore bouillant à 188° sous 15 mm.

Analyse. — Subst., 0,1982 g.; CO^2, 0,4776 g.; H^2O, 0,1553 g. — Trouvé : C 0/0, 65,72; H 0/0, 8,77. — Calculé pour $C^{14}H^{22}O^4$: C 0/0, 66,09; H 0/0, 8,73.
Pouvoir rotatoire. — Dans CH^3OH : $c = 5,412$, $\alpha = +3°,16'$ pour 1 dm.; $[\alpha]_D^{19} = +60°,3$.

Acide α-carboxy-camphocéane-β-propionique (*II*) : $C^{12}H^{20}O^4$.
(*Triméthyl-1.2.2-propyloïque-1-carboxy-3-cyclopentane*.)

Dans un appareil d'hydrogénation à secousse, on introduit une certaine quantité d'acide α-carboxy-camphocéane-β-acrylique, dissous à froid dans le minimum d'alcool à 95°; le catalyseur employé est l'oxyde de platine préparé suivant la méthode d'Adams (15); l'absorption de l'hydrogène est très rapide à la température ambiante et correspond à la quantité théorique. Après achèvement de la réduction, on décante et filtre pour séparer le platine et l'acide brut obtenu après évaporation de l'alcool est recristallisé dans l'eau chaude. Rendement en acide pur : 90 0/0.

L'acide α-carboxy-camphocéane-β-propionique se présénte sous forme de paillettes nacrées fondant à 150-151°. Il est très soluble dans l'eau chaude et les solvants organiques usuels.

Analyse. — Subst., 0,1507 g.; CO^2, 0,3474 g.; H^2O, 0,1205 g. — Trouvé : C 0/0, 62,87; H 0/0, 8,95. — Calculé pour $C^{12}H^{20}O^4$: C 0/0, 63,11; H 0/0, 8,83.
Pouvoir rotatoire. — Dans CH^3OH : $c = 2,275$, $\alpha = +0°,52$ pour 1 dm.; $[\alpha]_D^{19} = +38°,1$.

Sel de plomb (*X*) : $C^{12}H^{18}O^4Pb$: Celui-ci s'obtient par précipitation au moyen du nitrate de plomb d'une solution d'acide exactement neutralisée par la potasse. C'est une poudre blanche amorphe.

Analyse. — Subst., 0,2250 g.; SO^4Pb, 0,1546 g. — Trouvé : Pb 0/0, 47,17 Calculé pour $C^{12}H^{18}O^4Pb$: Pb, 0/0, 47,81.

β-Homocamphre (*XI*) $C^{11}H^{18}O$.
(*Triméthyl-1.8.8-bicyclo-1.2.3-octanone-4*.)

La calcination du sel de plomb de l'acide α-carboxy-camphocéane-β-propionique conduit aisément au β-homooamphre. Le

(15) Adams, *Organic syntheses* t. 8, p. 10.

mieux est d'introduire le sel, par quantité de 10 g. environ, dans un tube horizontal en Pyrex de 3 cm. de diamètre et de 50 cm. de long et de l'étaler sur la plus grande longueur possible.

Le tube repose sur une rampe à gaz, débordant à une de ses extrémités d'environ 10 cm.; un tampon de coton de verre empêche le produit de s'étaler dans cette partie du tube qui communique par un coude avec un ballon fortement refroidi et permettant aux vapeurs de s'échapper à l'air libre. Par l'autre extrémité du tube on fait arriver un courant modéré de gaz carbonique et on chauffe le sel à calciner progressivement jusqu'au rouge sombre. La majeure partie du β-homocamphre se dépose peu à peu par sublimation en aiguilles dans la partie froide débordante du tube; seule une infime partie se condense dans le ballon refroidi. Au bout de 3/4 d'heure environ le sel de plomb calciné est devenu complètement noir et s'est transformé en sous-oxyde noir de plomb (qui au contact de l'air chaud s'oxyde avec dégagement de chaleur en litharge et minium). Il est aisé alors, au moyen d'une spatule de recueillr l'homocamphre brut que l'on purifie ensuite par entraînement à la vapeur d'eau.

En opérant par quantité de 10 g. avec deux tubes interchangeables en Pyrex, on peut facilement dans une journée calciner plus de 50 g. de sel de plomb. Dans une de mes expériences j'ai ainsi obtenu à partir de 58 g. d'α-carboxy-camphocéane-α-propioniate de plomb 17 g. de β-homocamphre brut qui ont donné finalement après entraînement à la vapeur d'eau 13g,5 de β-homocamphre pur, soit un rendement de 75 0/0 en produit brut et 60 0/0 en produit pur.

Le β-homocamphre ainsi préparé, se présente sous forme de petits cristaux mats ou mi-translucides, possédant une odeur camphrée différente de celle du camphre ordinaire et moins prononcée. Il est entraînable à la vapeur d'eau, sublimable et très soluble dans tous les solvants organiques. Il fond instantanément à 202-204°.

Analyse. — Subst., 0,1565 g.; CO^2, 0,4560 g.; H^2O, 0,1556 g. — Trouvé : C 0/0, 79,31; H 0/0, 11,10. — Calculé pour $C^{11}H^{18}O$: C 0/0, 79,45; H 0/0, 10.92.

Pouvoir rotatoire. — *a*) Dans CH^3OH : $c = 2,996$, $\alpha = +3°,20'$ pour 1 dm.; $[\alpha]_D^{23} = +111°,2$; *b*) dans le benzène I. $c = 7,862$, $\alpha = +10°,15'$ pour 1 dm.; $[\alpha]_D^{20} = +130°,3$. — II. $c = 4,326$, $\alpha = +5°,38'$ pour 1 dm.; $[\alpha]_D^{20} = +130°,1$.

Oxime du β-homocamphre : $C^{11}H^{19}ON$. — Elle s'obtient aisément en traitant le β-homocamphre en solution hydroalcoolique par l'hydroxylamine. Elle se présente sous forme de fines aiguilles (par recristallisation dans l'alcool méthylique dilué) fondant à 104-105° et possédant une odeur rappelant celle de la camphoroxine.

Analyse. — Subst., 0,1485 g.; N, 9,8 cm³ à 16°; H. — f. = 754 mm. — Trouvé : N 0/0, 7,73. — Calculé pour $C^{11}H^{19}ON$: N 0/0, 7,73.

Pouvoir rotatoire. — Dans CH^3OH : $c = 3,870$, $\alpha = +4°,12'$ pour 1 dm.; $[\alpha]_D^{24} = +108°,5$.

Semicarbazone du β-homocamphre : $C^{12}H^{21}ON^3$. — Elle se prépare à partir du β-homocamphre par la méthode habituelle en milieu

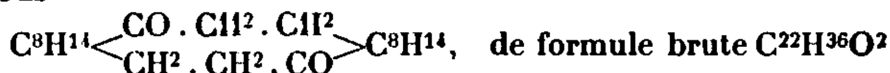
hydroacétique. Petites lamelles brillantes (par recristallisation dans l'alcool à 50 0/0) fondant à 245-247°.

Analyse. — Subst., 0,0770 g. ; N, 12,4 cm³ à 18° ; H.—f. = 752 mm. — Trouvé : N 0/0, 18,64. — Calculé pour $C^{12}H^{21}ON^{3}$: N 0/0, 18,82.

Produit secondaire obtenu dans la préparation du β-homocamphre.

Quand on purifie le β-homocamphre brut de calcination par entraînement à la vapeur d'eau, la petite quantité de matière non entraînée est constituée par un composé souillé de résines. Les résidus de plusieurs entraînements ont été ainsi réunis et purifiés par un traitement au noir carboraffin, puis par des cristallisations dans l'acétone. On a ainsi isolé quelques décigrammes d'un composé restant encore très légèrement jaunâtre malgré les traitements subis, et fondant au bloc Maquenne à 290-291°.

Ruzicka (16) a signalé, que dans la calcination des sels des diacides à longue chaîne, il se forme en général une petite quantité de dicétone cyclique. Il était donc possible qu'on fût dans le cas présent en face d'une dicétone résultant de l'assemblage de deux noyaux camphoriques, répondant par exemple au schéma ci-dessous :



$$C^8H^{14}<\begin{matrix}CO.CH^2.CH^2\\CH^2.CH^2.CO\end{matrix}>C^8H^{14},\quad \text{de formule brute } C^{22}H^{36}O^2$$

ou à un autre analogue. Une mesure cryoscopique sur le produit semblait tout d'abord confirmer cette hypothèse :

Cryoscopie. — Dans le benzène : Subst., 0,1339 g.; C^6H^6, 15,7255 g.; $\Delta t = 0°,135$ d'où M = 315. — Calculé pour $C^{22}H^{36}O^2$: M = 332; pour $C^{22}H^{32}O^2$: M = 328; pour $C^{22}H^{30}O^2$: M = 326.

Mais deux microdosages successifs tendent à attribuer au dérivé isolé non pas la formule $C^{22}H^{36}O^2$, mais celle-ci diminuée de 4 ou même 6 atomes d'hydrogène, ainsi qu'on peut le voir d'après les chiffres ci-dessous :

Analyse. — I. Subst., 4,110 mg.; CO^2, 12,195 mg.; H^2O, 3,555 mg. — II. Subst., 4,435 mg.; CO^2, 13,175 mg.; H^2O. 3,820 mg. — Trouvé I : C 0/0, 81,11 : H 0/0, 9,70. — II. C 0/0, 81,02; H 0/0, 9,64. — Calculé pour $C^{22}H^{30}O^2$: C 0/0, 80,92; H 0/0, 9,27; pour $C^{22}H^{32}O^2$: C 0/0, 80,43; H 0/0, 9,82; pour $C^{22}H^{36}O^2$; C 0/0, 79,45; H 0/0, 10,92.

Une pareille déshydrogénation surtout consécutive à une calcination n'aurait rien d'impossible à priori ; elle pourrait correspondre à la formation de cycles supplémentaires à l'intérieur de la molécules. Il n'a pas été possible, malheureusement, de vérifier cette hypothèse, n'ayant isolé jusqu'ici qu'une trop faible quantité de ce produit pour pouvoir poursuivre l'étude de sa constitution.

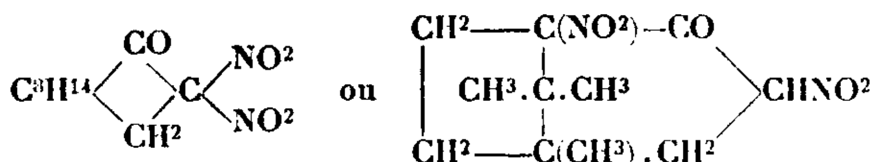
Action de l'acide nitrique sur le β-homocamphre.
Dérivé dinitré : $C^{11}H^{16}O^5N^2$.

L'action de l'acide nitrique (20 p.) à diverses concentrations ($d = 1,34$ et $d = 1,26$) a été essayée sur le β-homocamphre (1 p.). Dans

(16) Ruzicka, *Bull.*, 1928, t. 43, p. 1164.

tous les cas après chauffage durant une ou deux journées au bain-marie le résultat de la réaction était constitué en majeure partie par un produit neutre à côté d'une petite quantité d'un composé acide qu'on séparait par lavage au carbonate de sodium. Le produit acide obtenu avec un rendement ne dépasant jamais 10 0/0 n'était pas d'une composition constante, le plus souvent il fondait vers 220° et semblait identique à l'acide β-homocamphorique dont on donne plus loin le mode de préparation; parfois aussi il fondait vers 238–240° et correspondait vraisemblablement à un produit d'oxydation plus poussé du β-homocamphre.

Le composé neutre, constituant la majeure partie du produit final, lavé au carbonate de sodium et recristallisé dans un mélange éther-ligroïne, était constitué par de gros prismes fondant à 82-83°, qui à l'analyse répondent à la formule d'un dérivé dinitré du β-homocamphre; ce dérivé ayant vraisemblablement l'une des deux constitutions suivantes :



Analyse. — I. (Micro Liebig) : Subst., 4,695 mg.; CO^2, 8,965 mg.; H^2O, 2,435 mg.— II.(Dumas) : Subst., 0,1853 g.; N, 16,82 cm³ à 16°; H—f. 748 mm. — Trouvé : C 0/0, 52.07; H 0/0, 5,80; N 0/0, 10,55. — Calculé pour $C^{11}H^{16}O^4N^2$: C 0/0, 51,54; H 0/0, 6,28; N 0/0 10,93.

Isonitroso-β-homocamphre (XII) : $C^{11}H^{17}O^2N$.
(Triméthyl-1.8.8-oximo-3-bicyclo-1.2.3-octanone-4).

Ce dérivé se forme aisément par action de l'amidure de sodium et du nitrite d'amyle sur le β-homocamphre. On introduit 12 g. de ce dernier, bien sec, avec 4 g. NH^2Na et 150 cm³ de toluène anhydre dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux muni d'une soupape à mercure. Le tout est chauffé jusqu'à cessation complète du dégagement d'ammoniac. Le ballon est ensuite fortement refroidi par un bain de glace et 15 g. de nitrite d'amyle sont versés peu à peu. Le produit de la réaction, laissé au repos pendant une nuit, est repris par l'eau. La solution aqueuse est séparée du toluène par décantation, épuisée à l'éther pour éliminer l'alcool amylique et soumise à un courant d'acide carbonique qui précipite l'isonitroso-β-homocamphre. Ce dernier, qui s'obtient ainsi avec un rendement de 71 0/0, est recristallisé dans l'alcool méthylique étendu en petites aiguilles de point de fusion : F. 174-175°.

Analyse. — I. Subst., 0,1530 g.; CO^2, 0,3791 g.; H^2O, 0,1205 g. — II. Subst., 0,1275 g.; N, 7,87 cm³; H.—f. = 755 mm. — Trouvé : C 0/0, 67,58; H 0/0, 8,81; N 0/0, 7,28. — Calculé pour $C^{11}H^{17}O^2N$: C 0/0, 67,64; H 0/0, 8,78; N 0/0, 7,17.

Pouvoir rotatoire. — Dans CH^3OH : $c = 3,282$; $\alpha = +5°,46'$ pour 1 dm.; $[\alpha]_D^{22} = +175°,6$.

β-Mononitrile de l'acide β-homocamphorique (XIII) : $C^{11}H^{17}O^2N$.
(Triméthyl-1.2.2-éthylnitrile-1-carboxy-3-cyclopentane).

Il est nécessaire pour provoquer l'isomérisation de l'isonitroso-β-homocamphre en nitrile de l'acide β-homocamphorique dans de bonnes conditions d'employer un large excès de chlorure de thionyle (2 à 3 mol. de $SOCl^2$ pour une de dérivé isonitrosé). Le mieux est d'introduire, par portions aussi petites que possible, l'isonitrosohomocamphre dans un ballon contenant le chlorure de thionyle; la réaction est instantanée; on reprend ensuite le tout par l'eau glacée; le produit de la réaction cristallise peu à peu; il est séparé de la solution acide et doit se dissoudre presqu'intégralement à froid dans la potasse étendue (17). La solution alcaline est ensuite précipitée par un acide dilué; le β-mononitrile de l'acide β-homocamphorique s'isole ainsi avec un rendement d'environ 80 à 90 0/0. L'acide nitrile est recristallisé dans l'eau bouillante en petites aiguilles fondant à F. 155-156°.

Analyse. — I. Subst., 0,1460 g.; CO^2, 0,3601 g.; H^2O, 0,1158 g. — II. Subst., 0,1388 g.; N, 8,77 cm³ à 15°; H.—f. = 752 mm. — Trouvé : C 0/0, 67,27; H 0/0, 8,87; N 0/0, 7,39. — Calculé pour $C^{11}H^{17}O^2N$: C 0/0, 67,64; H 0/0, 8,78; N 0/0, 7,17.

Dosage acidimétrique. — 0,1410 g. de subst. sont neutralisés par 7,25 cm³ de HOK n/10; d'où M = 194,5. — Calculé : M = 195.

Pouvoir rotatoire. — Dans CH^3OH : $c = 3,362$; $\alpha = +1°,21'$ pour 1 dm.; $[\alpha]_D^{20} = +40°,1$.

La potasse étendue ou mi-concentrée, même à l'ébullition, ne semble pas hydrolyser sensiblement la fonction nitrile de l'acide β-nitrile-β-homocamphorique. Pour réaliser cette saponification, il est nécessaire de recourir à l'acide sulfurique à 85 0/0 ainsi que je le décris ci-dessous.

(17) Si dans la réaction on met en œuvre une proportion moindre de $SOCl^2$ (par exemple 1 mol. de $SOCl^2$ pour 1 mol. d'isonitrosohomocamphre), on obtient une assez grande quantité d'un produit insoluble dans la potasse chaude, fondant peu nettement vers 200-205°, et contenant des traces de chlore qu'on n'arrive pas à éliminer complètement. L'analyse de ce produit m'a donné des chiffres se rapprochant sensiblement de ceux calculés pour un anhydride : $C^{22}H^{32}O^3N^2$, soit de l'isonitrosohomocamphre, soit du β-mononitrile de l'acide camphorique. J'avais pensé un moment que l'isonitrohomocamphre en excès, réagissant sur le chlorure : $C^8H^{14}<^{COCl}_{CH^2\text{-}CN}$ ($C^{11}H^{16}ONCl$) qui doit se former dans la réaction, conduisait à un composé répondant par exemple à la formule suivante : $C^8H^{14}<^{CO\text{-}ON=C\text{-}CO}_{CH^2\text{-}CN\quad\diagdown CH^2\diagup}C^8H^{14}$; mais ce dérivé obtenu directement en faisant agir une molécule de dérivé isonitrosé sur une molécule du chlorure en question (préparé par action directe de $SOCl^2$ sur le β-mononitrile de l'acide β-homocamphorique : $C^{11}H^{16}ONCl$, Eb. 180° sous 20 mm.), quoiqu'ayant un point de fusion également peu net d'environ 200°, ne coïncide pas dans ses propriétés avec le produit fondant à 200-205°. Ne possédant pas assez de ce dernier dérivé de condensation je n'ai pas cherché à élucider davantage sa constitution.

Acide β-homocamphoramique (*XIV*) : $C^{11}H^{19}O^{3}N$.
(*Triméthyl-1.2.2-éthylamide-1-carboxy-3-cyclopentane*).

L'acide β-nitrile-β-homocamphorique est dissous dans environ cinq à six fois son volume de SO^4H^2 à 85 0/0 ; la solution est tiédie au bain-marie pendant au moins une heure, puis reprise par une quantité d'eau suffisante pour précipiter intégralement l'acide β-homocamphoramique. Rendement 90 à 95 0/0. L'acide est purifié par recristallisation dans l'eau bouillante dans laquelle il est d'ailleurs assez peu soluble. Il se présente sous forme de prismes microscopiques, insolubles ou très peu solubles dans la plupart des solvants et fondant instantanément à F. 256° au bain de mercure.

Analyse. — Subst., 0,1500 g.; CO^2, 0,3412 g.; H^2O, 0,1198 g. — II. Subst., 0,1648 g.; N, 8,8 cm³ à 12°: H.—f. = 763,5 mm. — Trouvé : C 0/0, 62,04; H 0/0, 8,94; N 0/0, 6,43. — Calculé pour $C^{11}H^{19}O^3N$: C 0/0, 61,93; H 0/0, 8,99; N 0/0, 6,56.

Acide β-homocamphorique (*I*) : $C^{11}H^{18}O^4$
(*Triméthyl-1.2.2-éthyloïque-1-carboxy-3-cyclopentane.*)

On chauffe l'acide β-homocamphoramique pendant une journée avec dix fois son volume de lessive de potasse à 25 0/0. Quand l'ammoniac a complètement cessé de se dégager, la solution acidifiée donne l'acide β-homocamphorique qu'on recristallise dans l'eau bouillante. Rendement 80 0/0. L'acide β-homocamphorique se présente sous forme de petits cristaux, fondant à 220-222° et se sublimant en fines aiguilles dès la température de 190°. Il n'est pas très soluble dans l'eau chaude, ni dans l'alcool froid.

Analyse. — Subst., 0,1713 g.; CO^2, 0,3894 g.; H^2O, 0,1362 g. — Trouvé : C 0/0, 61,99; H 0/0, 8,89. — Calculé pour $C^{11}H^{18}O^4$: C 0/0, 61,64; H 0/0, 8,47.
Pouvoir rotatoire. — Dans C^2H^5OH : $c = 2,202$ pour 2 dm.; $\alpha = +1,06'$; $[\alpha]_D^{18} = +27°,2$.

Sel de plomb de l'acide β-homocamphorique (XV) : $C^{11}H^{16}O^4Pb$: Il s'obtient par neutralisation exacte de l'acide β-homocamphorique par la potasse et précipitation par le nitrate de plomb. Poudre blanche amorphe.

Analyse. — Subst., 0,1045 g.; SO^4Pb, 0,0750 g. — Trouvé : Pb 0/0, 49,04. — Calculé pour $C^{11}H^{16}O^4Pb$: Pb 0/0, 49,41.

Passage de l'acide β-homocamphorique au β-camphre (IV).

La calcination du β-homocamphorate de plomb a été effectuée suivant la technique déjà décrite pour la préparation du β-homocamphre. Mais ici le rendement de l'opération n'a jamais dépassé 30 0/0 en produit brut alors que la calcination de l'α-carboxy-camphoceane-β-propionate de plomb conduit au β-homocamphre avec un rendement de 60 0/0 en produit pur.

Le produit isolé est de plus souillé d'une huile brune dont on se débarrasse par séchage sur plaque poreuse. Le β-camphre que l'on obtient ainsi est purifié par entraînement à la vapeur d'eau. Il

fond bien à 182°, point de fusion indiqué par Bredt et Perkins (6) pour l'épicamphre. Le pouvoir rotatoire du produit de calcination, pris dans le benzène a été trouvé égal à $[\alpha]_D^{20} = -57°,5$ (pour $c = 3.614$ et 1 dm, $\alpha = -2°,05'$) au lieu de $[\alpha]_D^{19} = -58°,2$, nombre donné par les auteurs précédents pour $c = 13,12$. De plus j'ai fait à partir du camphre de calcination l'oxime, qui a donné un point de fusion F. 101-103° et la semicarbazone, fondant à 230° en tube capillaire ou à 238-240° (point de fusion instantané), ces chiffres concordant avec ceux donnés respectivement par Bredt, Perkius et Bredt-Savelsberg (18).

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Paris).

N° 71. — Absorption dans l'ultraviolet et réactivité chimique de certaines classes de composés organiques ; par Mme RAMART-LUCAS et M. J. HOCH.

(15.3.1932.)

Étude comparative de l'absorption (ou « couleur ») dans l'ultraviolet, et du comportement chimique d'une part pour les séries : $(CH^3)^3.C^6H^2.(CH^2)^n.COOH$ (I); $C^6H^5.O.(CH^2)^n.COOH$ (II) ; $C^6H^5.O.(CH^2)^n.O.C^6H^5$(III) et d'autre part pour les séries $C^6H^5.(CH^2)^n.COOH$(IV) et $C^6H^5.(CH^2)^n.C^6H^5$ (V).

La façon dont change la couleur quand on passe d'un terme au suivant pour les premiers termes de l'une de ces séries est nettement différente pour ces deux groupes. Il en est de même en ce qui regarde certaines de leurs propriétés chimiques. En particulier certains chlorures d'acides de la série (IV) se cyclisent aisément alors que ces réactions ne se font pas ou se font très mal dans les séries (I) et (III).

A ce sujet de nouveaux composés (les acides mésitylacétique, mésitylpropionique, mésitylbutyrique, mésitylvalérianique, mésitylhexanoïque, phénoxylaurique, le diphéneoxydécane, les mésitylacétonitrile et mésitylbutyronitrile, le mésitylpropylmalonate d'éthyle, la mésitylpentanamide, le mésitylpentanol, le mésitylbromopropane, le mésitylbromopentane) ont été préparés. Les courbes d'absorption de ces corps ont été étudiées ainsi que celles des acides phénoxyacétique, phénoxybutyrique, phénoxyvalérique et des éthers oxydes : diphénoxyméthane, diphénoxypropane, phénoxypentane.

Les propriétés chimiques d'une molécule dépendent de la nature des atomes qui la constituent, de leur mode de liaison, de l'influence qu'exercent les uns sur les autres ces atomes ou groupes d'atomes suivant leur distance et leur orientation. Et comme précisément l'absorption de la lumière dans l'ultraviolet est conditionnée par les mêmes facteurs (1), on peut être assuré de l'existence d'une

(18) Bredt et Bredt-Savelsberg, *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 2216.

(1) Mme Ramart-Lucas. Conférence faite à la Société Chimique de France, ce *Bull.*, 1932, t. **51**, p. 289.

relation entre la réactivité chimique et le comportement spectral des molécules (2).

Bien que l'existence d'une telle relation ait été admise par divers auteurs, on ne peut signaler qu'un nombre restreint de travaux ayant eu pour objet la recherche de cette relation.

En fait, sauf en ce qui concerne les relations entre les stabilités comparées d'isomères transformables les uns dans les autres et les spectres d'absorption de ces isomères (3), on n'a pu jusqu'ici établir des règles générales reliant les caractères chimiques des molécules et leur absorption. Il n'y a pas lieu de s'en étonner si l'on songe a l'extrême complexité des influences mutuelles qui s'exercent entre les atomes ou les groupes d'atomes présents dans une molécule.

Nous avons précédemment étudié l'absorption de plusieurs termes de séries de molécules de formule $C^6H^5(CH^2)^nR$ possédant deux chromophores C^6H^5 et R unis par une chaîne carbonée $(CH^2)^n$.

Lorsque les groupes C^6H^5 et R sont liés directement, ils s'influencent très fortement au point que parfois on ne sait plus reconnaître sur le spectre observé la présence de chacun des deux chromophores.

Lorsque C^6H^5 et R sont unis par un seul groupe CH^2, ils reprennent leur individualité mais ils s'influencent encore mutuellement et l'absorption de la molécule est notablement différente de la somme des absorptions de deux molécules distinctes : $C^6H^5.CH^3$ et $CH^3.R$ ne possédant l'un et l'autre que l'un des chromophores.

Enfin, lorsque la chaîne carbonée est formée au plus de trois groupes CH^2, l'absorption de la molécule est sensiblement l'absorption des deux molécules $CH^3.R$ et $C^6H^5.CH^3$ en quantités équimoléculaires.

Dans les séries précédentes, le noyau benzénique ne porte qu'un substituant $(CH^2)^n.R$ en sorte que tous les atomes de carbone de ce noyau, en dehors de celui auquel est fixé ce radical, possèdent un atome d'hydrogène.

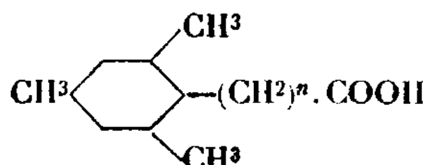
Pour des valeurs déterminées de n, et lorsque R possède certaines fonctions, il peut se faire des réactions intramoléculaires entre l'un des atomes d'hydrogène situé sur le noyau benzénique en position ortho et le groupe R, avec formation d'un cycle fermé. Mais si l'on remplace, par exemple, les atomes d'hydrogène situés en ortho par des radicaux alcoyles, ces réactions de cyclisation ne peuvent plus s'effectuer ; il en résulte à la fois une modification dans la constitution du noyau aromatique et dans les propriétés chimiques. D'après ce qui vient d'être dit sur les relations entre la réactivité chimique des molécules et leur absorption dans l'ultraviolet, il était à prévoir que, si l'on compare l'absorption de deux séries d'acides $Ar.(CH^2)^nCOOH$ (Ar étant un radical aromatique), l'une pour laquelle les positions ortho vis-à-vis de la chaîne $(CH^2)^nCOOH$

(2) Mme Ramart, *loc. cit.*

(3) Mme Ramart-Lucas, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1301. — Mme Ramart-Lucas et M. Salmon-Legagneur, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1848. — Mme Ramart-Lucas et M. Anagnostopoulos, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1626. — Mme Ramart-Lucas et Mlle Amagat, *C. R.*, 1929, t. 188, p. 636. — Mme Ramart-Lucas et Mlle Amagat, *Bull. Soc. chim. de France* (4).

sont libres et l'autre pour laquelle ces mêmes positions sont occupées, on doit observer une différence dans le comportement optique de ces deux séries lorsqu'on augmente progressivement dans l'une et dans l'autre le nombre de groupes CH^2 qui séparent les chromophores (compte tenu naturellement de la différence d'absorption due à ce que les radicaux aromatiques ne sont pas les mêmes).

C'est effectivement ce que nous avons constaté lorsque nous avons mesuré l'absorption des acides :



et que nous avons comparé les résultats observés avec ceux que donnent les mesures de l'absorption des acides $C^6H^5.(CH^2)^n.COOH$.

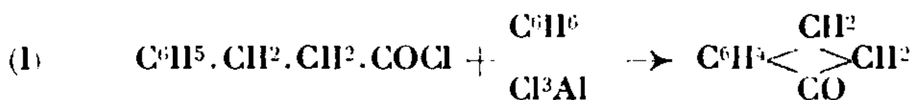
Dans ce qui précède, nous avons considéré les molécules pour lesquelles les réactions de cyclisation sont empêchées par la présence de substituants en position ortho sur le noyau aromatique.

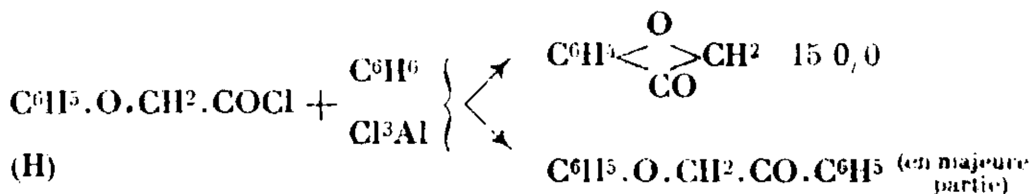
On connaît des cas où des réactions entre les groupes C^6H^5 et R., qui se font très aisément lorsque la chaîne qui les unit est seulement formée de groupes CH^2 ne peuvent se faire ou se font difficilement si l'on modifie cette chaîne.

Rappelons, par exemple, que le chlorure de l'acide phénylpropionique en solution benzénique et en présence de chlorure d'aluminium donne une cétone cyclique avec des rendements presque quantitatifs (I).

Si dans le chlorure précédent on remplace le groupe CH^2 de la chaîne fixé au noyau benzénique par un atome d'oxygène, et que l'on effectue la même réaction, le rendement en produit de cyclisation est au plus de 15 0/0 et il se forme en majeure partie de la phénoxyacétophénone (II).

Enfin si l'on introduit dans ce même chlorure phénylpropionique une double liaison formant ainsi le chlorure de cinnamyle, on ne peut isoler de cétone cyclique et la réaction conduit à la formation exclusive de benzylidène acétophénone.







Nous avons alors pensé qu'à ces différences dans le comportement chimique correspondrait également entre les deux séries

$C^6H^5(CH^2)^n.COOH$ et $C^6H^5O.(CH^2)^n.COOH$, une différence dans la façon dont s'influencent mutuellement les groupes C^6H^5 et COOH. Nos prévisions se sont trouvées confirmées.

Enfin nous avons étudié l'absorption d'un certain nombre de molécules de formule $C^6H^5O.(CH^2)^n.O.C^6H^5$ et nous les avons comparées aux termes de la série $C^6H^5(CH^2)^n.C^6H^5$. Ici encore on observe entre ces deux groupes de composés une différence très nette dans la façon dont varie leur absorption suivant la distance qui sépare les chromophores sur la chaîne carbonée.

Pour les composés $C^6H^5(CH^2)^n.R$, dans lesquels le squelette carboné est seulement formé d'atomes de carbone, lorsque les chromophores C^6H^5 et R sont fixés sur le même atome de carbone leur influence mutuelle a pour effet, dans l'ensemble, une augmentation très notable de l'absorption comparée à celle de deux molécules $C^6H^5.CH^3$ et CH^3R. Au contraire, dans les séries $C^6H^5O.(CH^2)^n.$ COOH et $C^6H^5O.(CH^2)^n.O.C^6H^5$ lorsque $C^6H^5.O.$ et COOH ou bien deux groupes $O.C^6H^5$ sont fixés sur le même atome de carbone, l'influence mutuelle de ces chromophores se traduit par une faible diminution de l'absorption par rapport respectivement à celle de deux molécules $C^6H^5.O.CH^3.$ et $R.CH^3$ ou de $C^6H^5OCH^3$ en concentration double. *A partir du second terme tous les homologues supérieurs ont une absorption identique à celle du mélange de ces deux molécules.*

Ainsi, le fait qu'un atome d'oxygène sépare le noyau aromatique du reste de la molécule, d'abord gêne beaucoup leur influence mutuelle, et de plus paraît changer le signe même de cette influence qui se manifeste maintenant par une diminution et non plus par une augmentation d'absorption.

Il est intéressant de souligner la différence de stabilité entre les molécules dans lesquelles le radical aromatique est lié au reste de la molécule par un atome d'oxygène et les composés où ce radical aromatique est lié directement par un atome de carbone au reste de la molécule. Dans le premier cas on observe fréquemment, sous l'influence de la chaleur, des transpositions intramoléculaires : un atome d'hydrogène du noyau aromatique permute avec le radical R et il se fait des phénols substitués : $C^6H^5.O.R \rightarrow C^6H^4<^{OH}_{R}$.

Nous exposerons l'étude de l'absorption :

(I) Des acides mésityléniques $(CH^3)^3.C^6H^2.(CH^2)^n.COOH$ $(n = 1,2,3,4,5)$

(II) Des acides $C^6H^5.O.(CH^2)^n.COOH$ $(n = 1,3,4,11)$

(III) Des éthers oxydes $C^6H^5.O.(CH^2)^n.O.C^6H^5$ $(n = 1,2,3,5,10)$

Nous indiquerons les méthodes de synthèse employées pour obtenir ces composés dont un assez grand nombre n'était pas connu.

Pour les mesures d'absorption nous nous sommes servis d'un spectrographe Zeiss muni d'un prisme de Hufner ainsi que nous l'avons déjà exposé dans de précédents mémoires. Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes

du coefficient d'absorption défini par la relation : $I = I_0 . 10^{\varepsilon c d}$. Dans cette formule ε est le coefficient d'absorption moléculaire, c la concentration moléculaire, d l'épaisseur du liquide traversée.

Nous tenons à remercier vivement Mme Grumez pour l'aide qu'elle nous a donnée avec tant de dévouement.

Spectres d'absorption des acides $(CH^3)^3C^6H^2.(CH^2)^n.COOH$.

Nous avons mesuré l'absorption des acides : mésitylacétique ($C^{11}H^{14}O^2$), mésitylpropionique ($C^{12}H^{16}O^2$), mésitylbutyrique ($C^{13}H^{18}O^2$) mésitylpentanoïque ($C^{14}H^{20}O^2$) et mésitylhexanoïque ($C^{15}H^{22}O^2$).

Ces acides peuvent être considérés comme dérivant du tétraméthylbenzène-1.2.4.6. dans lequel le groupe CH^3 en position (1), est remplacé par le radical $(CH^2)^n.COOH$.

Nous avons pu constater que :

1° L'influence des deux chromophores $(CH^3)^3.C^6H^2$ et COOH se révèle beaucoup plus faible que dans la série benzénique.

Si l'on compare en effet d'une part le spectre d'absorption de l'acide phénylacétique à celui de l'acide phénylpropionique avec, d'autre part, le spectre de l'acide mésitylacétique à celui de l'acide mésitylpropionique, on constate que la variation d'absorption due à l'influence mutuelle des chromophores est beaucoup plus élevée dans le premier cas. Nous donnons ici les courbes d'absorption de l'acide phénylacétique, de l'acide phénylpropionique (voir *fig.* 1) de l'acide mésitylacétique et de l'acide mésitylpropionique (voir *fig.* 2).

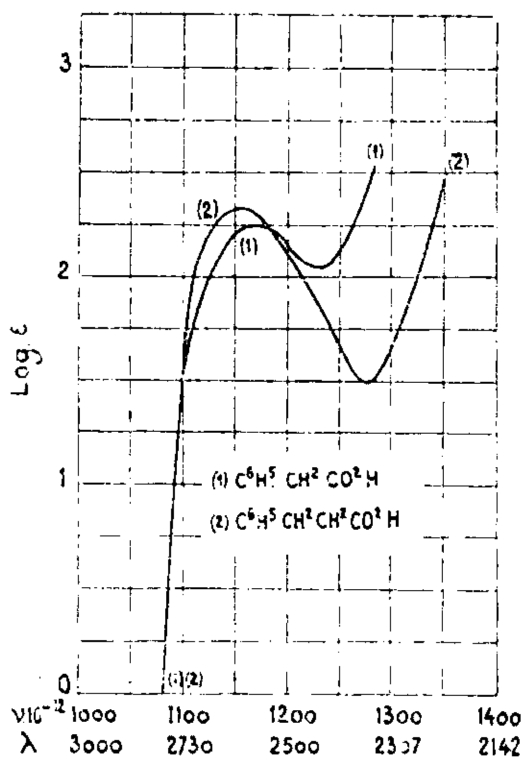


Fig. 1

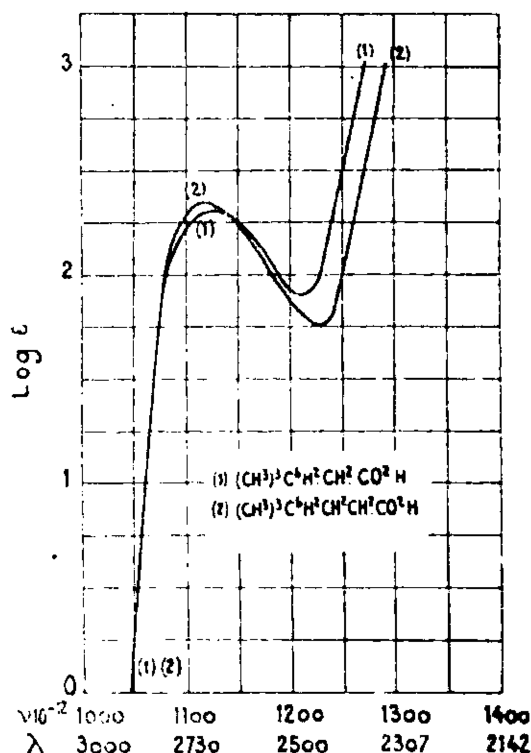


Fig. 2

(1) La mesure de l'absorption du butylmésitylène fait partie d'un travail inédit de l'un de nous avec M. Sontes.

2° Dans la série benzénique l'influence mutuelle des chromophores cesse pratiquement de se manifester lorsque trois atomes de carbone séparent le radical phényle et le carboxyle ; dans la série mésitylénique l'influence mutuelle du radical aromatique et du groupe COOH cesse dès que deux groupes CH^2 les séparent.

3° Lorsque cinq atomes de carbone forment la chaîne qui unit les chromophores, on observe bien, comme dans la série benzénique, une augmentation de la valeur de l'intensité du minimum d'absorption, mais cette augmentation est très faible et presque de l'ordre des erreurs d'expérience.

Les courbes d'absorption des homologues supérieurs de l'acide mésitylpropionique étant très voisines sinon identiques à la courbe de cette dernière nous avons jugé inutile de les donner.

En résumé : si la variation d'absorption que l'on observe, lorsque, dans cette série, les deux chromopbores sont séparés par un nombre croissant d'atomes de carbone a dans l'ensemble une allure générale semblable à celle que l'on constate dans la série benzénique, elle est toutefois plus faible. La présence des radicaux CH^3 en position ortho sur le noyau benzénique a donc, pour effet, de diminuer l'influence mutuelle des chromophores.

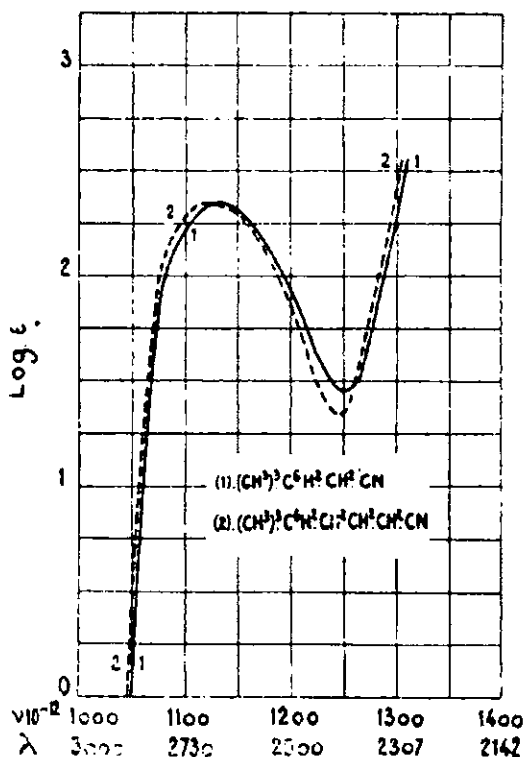


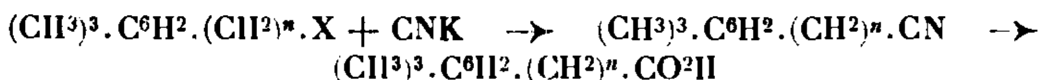
Fig. 3

Nous avons également mesuré l'absorption du mésitylacétonitrile et du mésitylbutyronitrile et nous donnons, *figure 3*, leur courbe d'absorption. On peut voir ici encore que la variation de cette absorption est très faible quand on passe du terme pour lequel les chromophores sont situés sur le même carbone au terme pour lequel ces mêmes chromophores sont séparés par trois atomes de carbone.

Préparation des acides $(CH^3)^3C^6H^2(CH^2)^n.COOH$.

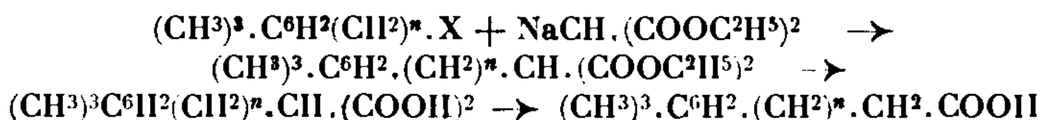
Les méthodes employées pour effectuer la synthèse des acides de cette série sont identiques à celles qui ont permis d'obtenir les acides non substitués dans le noyau.

L'une d'elles consiste à traiter un halogénure $(CH^3)^3.C^6H^2.(CH^2)^n.X$ par CNK puis à saponifier le nitrile ainsi formé :



$$(CH^3)^3.C^6H^2.(CH^2)^n.X + CNK \rightarrow (CH^3)^3.C^6H^2.(CH^2)^n.CN \rightarrow (CH^3)^3.C^6H^2.(CH^2)^n.CO^2H$$

L'autre permet d'obtenir ces acides par la synthèse malonique en condensant un halogénure $(CH^3)^3.C^6H^2.(CH^2)^n.X$ avec le malonate d'éthyle sodé, en saponifiant l'éther malonique résultant de cette condensation puis en chauffant l'acide malonique obtenu :



$$(CH^3)^3.C^6H^2(CH^2)^n.X + NaCH.(COOC^2H^5)^2 \rightarrow (CH^3)^3.C^6H^2.(CH^2)^n.CH.(COOC^2H^5)^2 \rightarrow$$
$$(CH^3)^3C^6H^2(CH^2)^n.CH.(COOH)^2 \rightarrow (CH^3)^3.C^6H^2.(CH^2)^n.CH^2.COOH$$

La seule difficulté réelle qui se présente pour préparer ces acides consiste à obtenir, à l'état optiquement pur, les halogénures qui servent de matières premières.

La préparation des deux premiers termes ($n = 1$ et 2) a déjà été publiée par l'un de nous (5), nous ne mentionnerons donc ici que ce qui concerne les homologues supérieurs de ces substances, leurs dérivés et les matières premières qui ont servi pour leur synthèse (6).

Acide-γ-(2.4.6-triméthylphényl)-butyrique : $C^{13}H^{18}O^2$
$(CH^3)^3.C^6H^2.CH^2.CH^2.CH^2.COOH$

Nous avons obtenu ce composé de la façon suivante : l'acide $(CH^3)^3.C^6H^2.CH^2.CH^2.COOH$ fut transformé en chlorure par $SOCl^2$, puis ce chlorure, sans être isolé, fut à son tour transformé en amide suivant la méthode habituelle. L'amide réduite au moyen du sodium et de l'alcool, a donné l'alcool primaire : $(CH^3)^3.C^6H^2.CH^2.CH^2.CH^2.OH$, lequel traité par PBr^3 conduit au bromure correspondant avec un rendement de 90 0/0.

(2.4.6-triméthylphényl)-3-bromo-1-propane : $C^{12}H^{17}Br$
$(CH^3)^3.C^6H^2.CH^2CH^2CH^2Br$

Wenzel a cru avoir obtenu ce bromure en condensant le bromure de triméthylène avec le mésitylène en présence de Cl^3Al mais il décrit ce composé comme subissant une décomposition quand on le distille même sous une pression très réduite. Le bromure que

(5) HOCH, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1464.
(6) *Monatsh.*, 1914, t. **35**, p. 954.

nous avons obtenu est un liquide épais, incolore qui distille sans aucune altération à 163° sous 20 mm.

Dosage de brome (microdosage). — Subst., 4,63 mg. ; BrAg, 4,370 mg. ; Br, 1,86 mg. — Calculé pour $C^{12}H^{17}Br$: Br 0/0, 33,19. — Trouvé : Br 0/0, 33,04.

2.4.6-triméthylphénylbutyronitrile : $C^{13}H^{17}N$
$(CH^3)^3.C^6H^2.CH^2.CH^2.CH^2.CN$

Le bromure précédent, traité par CNK, a fourni ce nitrile avec d'excellents rendements. Ce composé se présente sous la forme d'un liquide bouillant à 177° sous 18 mm.

Dosage d'azote (microdosage Dumas). — Subst., 4,435 mg. : N, 0,3229 cm³ à 20° sous 707 mm. — Calculé pour $C^{13}H^{17}N$: N 0/0, 7,48. — Trouvé : N 0/0, 7,91.

Par saponification au moyen de HOK, le nitrile précédent donne l'acide (2.4.6-triméthylphényl)butyrique. Ce composé purifié par cristallisations répétées dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, se présente sous la forme de très beaux cristaux incolores fondant à 87°.

Analyses (microanalyses). — I. Subst., 4,330 mg. ; CO^2, 11,990 mg. H^2O, 3,475 mg. — Trouvé : C 0/0, 75,52. — II. Subst., 4,000 mg. ; CO^2, 11,060 mg. ; H^2O, 3,160 mg. ; C 0/0, 75,40. — Calculé pour $C^{13}H^{18}O^2$: C 0/0, 75,73 ; H 0/0, 8,73.

Préparation du (2.4.6-triméthylphényl)pentanoïque : $C^{14}H^{20}O^2$
$(CH^3)^3.C^6H^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.COOH$

Pour préparer cet acide nous avons condensé le bromure de mésitylpropyle avec le malonate d'éthyle sodé suivant la méthode classique. Nous avons obtenu l'éther malonique (70 0/0 de rendement) qui, saponifié, donne l'acide correspondant ; ce dernier, chauffé, perd CO^2 et conduit ainsi à l'acide cherché.

(2.4.6-triméthylphényl)propylmalonate d'éthyle : $C^{19}H^{28}O^4$
$(CH^3)^3.C^6H^2.CH^2.CH^2CH^2.CH.(COOC^2H^5)^2$

Cet éther est un liquide visqueux bouillant à 222° sous 18 mm.

Analyse (microanalyse). — Subst., 4,22 mg. ; CO^2, 11,005 mg. ; H^2O, 3,380 mg. — Calculé pour $C^{19}H^{28}O^4$: C 0/0, 71,25 ; H 0/0, 8,75. — Trouvé : C 0/0, 71,11 ; H 0/0, 8,89.

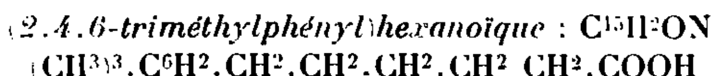
Acide (2.4.6-triméthylphényl)propylmalonique : $C^{15}H^{20}O^4$
$(CH^3)^3C^6H^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH(COOH)^2$

La potasse alcoolique saponifie facilement l'éther précédent. L'acide obtenu est un produit incolore fondant à 140° environ ; il est très soluble dans l'éther et très peu soluble dans la ligroïne.

Analyse (microanalyse). — Subst., 4,030 mg. ; CO^2, 10,150 mg. ; H^2O, 2,780 mg. — Calculé pour $C^{15}H^{20}O^4$: C 0/0, 68,18 ; H 0/0, 7,57. — Trouvé : C 0/0, 68,68 ; H 0/0, 7,6.

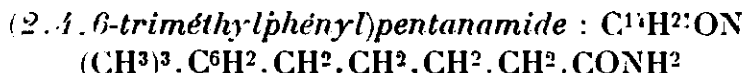
Chauffé au dessus de son point de fusion cet acide perd CO^2 et se transforme en acide (2.4.6-triméthylphényl)pentanoïque. Nous avons effectué cette transformation de la façon suivante : on chauffe doucement l'acide malonique (préalablement purifié jusqu'à constance optique), et quand on n'observe plus de dégagement de CO^2 on distille le produit formé sous une pression réduite. L'acide 5-mésitylpentanoïque distille à 213° sous 18 mm. sans laisser aucun résidu. Purifié par cristallisation dans de l'éther de pétrole ce composé fond à 61°.

Analyse (microanalyse). — Subst., 4,300 mg.; CO^2, 12,080 mg.; H^2O 3,505 mg. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2$: C 0/0, 76,36; H 0/0, 9,09. — Trouvé : C 0/0, 76,60; H 0/0, 9,05.



(2.4.6-triméthylphényl)hexanoïque : $C^{15}H^{22}O^{2}$
$(CH^3)^3.C^6H^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.COOH$

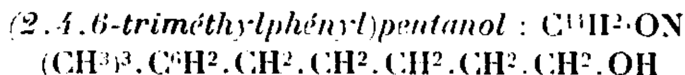
La synthèse de cet acide a comporté la série de réactions suivantes : l'acide précédent est, par l'intermédiaire de son chlorure, transformé en amide laquelle par réduction donne l'alcool primaire. Cet alcool est transformé en bromure qui, condensé avec CNK, fournit le nitrile de l'acide mésitylhexanoïque. Il suffit ensuite de saponifier ce nitrile pour obtenir l'acide cherché.



(2.4.6-triméthylphényl)pentanamide : $C^{14}H^{21}ON$
$(CH^3)^3.C^6H^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CONH^2$

L'acide mésitylpentanoïque est transformé en chlorure d'acide (au moyen de $SOCl^2$), ce dernier est ensuite versé goutte à goutte à la température de 0° dans l'ammoniaque à 22° Baumé. L'amide précipite, on la purifie par cristallisation dans de l'alcool à 50 0/0. Elle fond à 131°.

Dosage d'azote (microdosage Dumas). — Subst., 3,855 g. ; vol. d'azote, 0,2381 cm³ à 21° sous 722 mm. — Calculé pour $C^{14}H^{21}ON$: N 0/0, 6,39. — Trouvé : N 0/0, 6,71.



(2.4.6-triméthylphényl)pentanol : $C^{14}H^{22}ON$
$(CH^3)^3.C^6H^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.OH$

L'amide précédente, soigneusement desséchée, fut ensuite hydrogénée par le sodium et l'alcool absolu. Après le traitement habituel, nous avons isolé l'alcool primaire avec un rendement de 60 0/0 environ.

Analyse (microanalyse). — Subst., 4,510 mg.; CO^2, 13,410 mg.; H^2O, 0,365 mg. — Calculé pour $C^{14}H^{22}O$: C 0/0, 81,55 ; H 0/0, 10,68. — Trouvé : H 0/0, 81,09; H 0/0, 10.

C'est un liquide visqueux, incolore, bouillant à 183-184° sous 16 mm. Traité par de l'isocyanate de phényle, il donne un phényluréthane qui, purifié par cristallisation dans de l'alcool absolu, se présente sous forme de fines aiguilles blanches fondant à 97°.

Dosage d'azote (microdosage Dumas). — Subst., 4,180 mg. ; N, 0,1813 cm³ à 21° sous 772 mm. — Calculé pour $C^{21}H^{29}O^{2}N$: N 0/0, 4,31. — Trouvé : N 0/0, 4,71.

L'alcool mésitylamylique a été transformé en bromure par $Br^{3}P$ (rendement 90 0/0). Le bromure $(CH^{3})^{3}.C^{6}H^{2}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.Br$ est un liquide incolore très visqueux bouillant à 185° sous 18 mm. sans se décomposer.

Dosage de brome (microdosage). — Subst., 5,304 mg. ; BrAg, 3,726 mg. ; Br, 1,586 mg. — Calculé pour $C^{15}H^{23}Br$: Br 0/0, 28,87. — Trouvé : Br 0/0, 29,4.

Ce bromure condensé, avec CNK, donne le nitrile de l'acide mésitylhexanoïque que nous n'avons pas isolé à l'état pur (nous avions très peu de substance) ; nous l'avions saponifié par HOK alcoolique. L'acide obtenu par acidification de la solution alcaline cristallise rapidement. Purifié par plusieurs cristallisations, d'abord dans de l'alcool à 50 0/0, puis dans de l'éther il forme de beaux cristaux incolores fondant à 70°.

Analyse (microanalyse). — Subst., 4,470 mg. ; CO^{2}, 12,550 mg. ; $H^{2}O$, 3,755 mg. — Calculé pour $C^{15}H^{22}O^{2}$: C 0/0, 76,92 ; H 0/0, 9,40 — Trouvé : C 0/0, 77,05 ; H 0/0, 0,33.

Spectres d'absorption des acides $C^{6}H^{5}.O.(CH^{2})_{n}.COOH$.

Nous avons mesuré l'absorption des acides : phénoxyacétique ($C^{7}H^{8}O^{2}$), phénoxypropionique ($C^{8}H^{10}O^{2}$), phénoxybutyrique ($C^{9}H^{12}O^{2}$) phénoxypentanoïque ($C^{10}H^{14}O^{2}$) et phénoxylaurique ($C^{11}H^{16}O^{2}$).

Tous ces composés peuvent être considérés commes des dérivés de l'anisol dans lequel le groupe CH^{3} est remplacé par le radical $(CH^{2})^{n}.COOH$.

L'anisol possède dans l'ultraviolet moyen deux bandes d'absorption importantes A et B, le maximum d'absorption de la première se trouve situé vers 2730 Å le maximum de la seconde se trouve dans l'ultra-violet plus lointain et n'a pu être atteint.

Chacun des acides $C^{6}H^{5}.O(CH^{2})^{n}.COOH$ possède également deux bandes d'absorption principales A′ et B′.

Contrairement à ce qui se passe dans les séries d'acides où le noyau aromatique est lié directement au reste de la molécule par un atome de carbone, la seconde bande B′ ne subit aucun déplacement vers le visible pour aucun terme de la série. L'influence mutuelle des groupes $C^{6}H^{5}.O.$ et COOH lorsqu'ils sont situés sur le même atome de carbone, se manifeste seulement par une très faible diminution de l'intensité d'absorption de B′ par rapport à B et un léger déplacement des bandes d'absorption vers l'ultraviolet.

Nous donnons les courbes d'absorption des acides phénoxyacétique (1), phénoxybutyrique (2) en solution alcoolique. *Tous les autres termes de cette série ont exactement le même spectre d'absorption que ce dernier acide* et qu'un mélange équimoléculaire d'anisol et d'acide acétique (3) en solution alcoolique (Voir *fig.* 4).

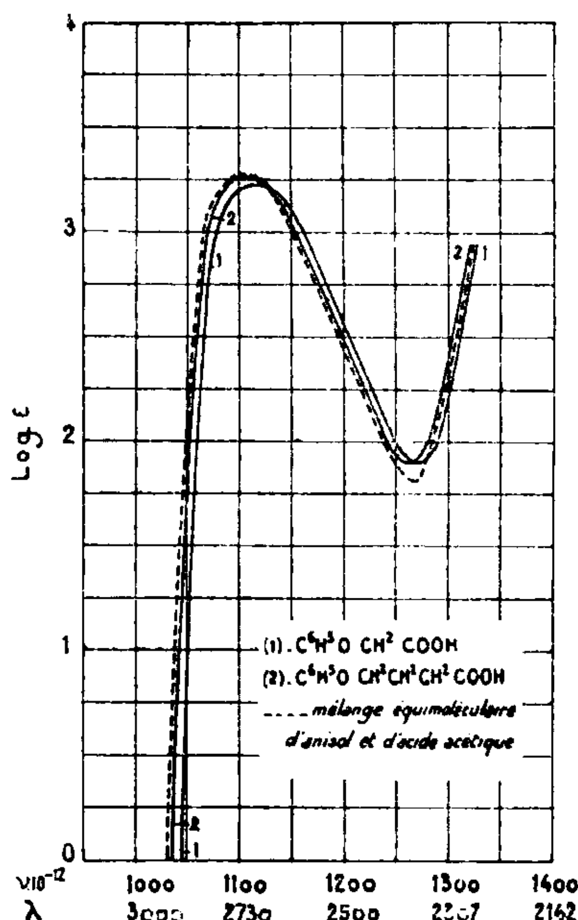


Fig. 4

Préparation des acides $C^6H^5.O.(CH^2)^n.COOH$.

Sauf l'acide phénoxylaurique, tous les acides que nous avons préparés pour en mesurer l'absorption étaient déjà connus ; nous les avons obtenus en suivant les indications données par les auteurs qui les avaient signalés.

Acide phénoxyacétique : $C^6H^5.O.CH^2COOH$. — Ce composé a été préparé en condensant le bromacétate d'éthyle avec le phénate de sodium en solution alcoolique, et saponifiant l'éther ainsi obtenu. Il cristallise en paillettes argentées qui purifiées à plusieurs reprises par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, puis dans l'eau fond à 95°.

Acide 4-phénoxybutyrique : $C^6H^5.O.(CH^2)^3.COOH$. — Cet acide a été obtenu (7) en saponifiant le nitrile correspondant avec HOK alcoolique. Il fond à 64° après plusieurs cristallisations dans le mélange éther-éther de pétrole puis dans l'eau.

Acide 5-phénoxyvalérique : $C^6H^5O.(CH^2)^4.COOH$ a été obtenu comme l'indique Gabriel (8) par fusion de l'acide γ-phénoxypropyl-

(7) Lehmann, *D. ch. G.*, t. **24**, p. 2640.
(8) Gabriel, *D. ch. G.*, t. **25**, p. 418

malonique. Purifié par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, il fond à 65°.

Acide 12-phénoxylaurique : $C^6H^5O.(CH^2)^{11}.COOH$ ($C^{18}H^{28}O^3$). — Cette substance, non encore signalée, a été obtenue de la façon suivante : nous avons tout d'abord préparé le dibromodécane-1.10, par action de Br^3P sur le glycol correspondant formé lui-même par réduction du sébaçate de méthyle au moyen de sodium et de l'alcool absolu.

Nous avons ensuite traité le dihalogénure par une quantité insuffisante de phénate de sodium en solution alcoolique. Nous avons chauffé pendant environ cinq heures 1,10 molécule de dibromodécane avec 0,8 molécule de phénate de sodium. Nous avons ensuite versé le mélange dans l'eau. Il se précipite une huile qui devient bientôt pâteuse sans toutefois se prendre entièrement en masse. On dissout le tout dans l'alcool bouillant et après refroidissement il se dépose un produit qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, au sein duquel il est peu soluble, se présente sous forme de belles lamelles blanches fondant à 85°. L'analyse assigne à ce produit la formule du *diphénoxydécane* : $C^{22}H^{30}O^2$.

Analyse (microanalyse). — Subst., 4,33 mg. : CO^2, 12,825 mg. ; H^2O, 3,63 mg. — Calculé pour $C^{22}H^{30}O^2$: C 0/0, 80,98 ; H 0/0, 9,20. — Trouvé : C 0/0, 80,76 ; H 0/0, 9,24.

Cet éther oxyde est le produit principal de la réaction.

Les eaux-mères alcooliques, évaporées dans le vide, abandonnent une huile que nous avons distillée sous pression réduite. On recueille tout d'abord du dibromodécane n'ayant pas réagi, puis une fraction contenant un produit halogéné et passant entre 230 et 245° sous 35 mm. et qui est constitué en majeure partie par le phénoxybromodécane cherché. Ce produit se forme en trop faible quantité pour que nous ayons cherché à en effectuer la purification et en faire l'analyse. Parmi les produits distillant à plus haute température nous avons recueilli du diphénoxydécane. Le phénoxybromodécane brut nous fournit par la synthèse malonique l'acide phénoxylaurique.

Analyse (microanalyse). — Subst., 4,60 mg. : CO^2, 12,475 mg. ; H^2O, 3,88 mg. — Calculé pour $C^{18}H^{28}O^3$: C 0/0, 73,97 ; H 0/0, 9,58. — Trouvé : C 0/0, 73,95 ; H 0/0, 9,4.

Cet acide, recristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool (il est peu soluble dans ce solvant), fond à 81° et se présente sous forme de petites paillettes argentées.

Action de $C^6H^5O.CH^2COCl$ sur C^6H^6 en présence de Cl^3Al.

Cette réaction a été étudiée par plusieurs auteurs mais en particulier par R. Stoermer et P. Alenstadt (9). Ces auteurs opèrent de la façon habituelle mais ils maintiennent la température du mélange réactionnel à 15°. Lorsque la réaction est terminée, ils entraînent le tout à la vapeur d'eau. Il passe d'abord du benzène puis un pro-

(9) R. STOERMER et P. ALENSTADT, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 3560.

duit cristallisé qu'ils ont reconnu comme étant de la coumaranone. Ce composé se forme avec un rendement d'environ 15 0/0. Ce même produit a été encore obtenu en effectuant la réaction non au sein du benzène mais au sein du sulfure de carbone ; le rendement dans ce dernier solvant est plus faible que dans le benzène.

Après l'entraînement par la vapeur d'eau de la cétone cyclique, il reste une huile qui distille à la température de 210°-215° sous 15 mm. et qui est constituée par la phénoxyacétophénone (ces auteurs n'indiquent pas de rendement pour cette cétone).

Nous avons repris les expériences précédentes en faisant varier la température et les proportions de chlorure d'aluminium, mais dans aucun cas nous n'avons obtenu un rendement supérieur en cétone cyclique à celui qu'indiquent les auteurs précédemment cités.

Spectres d'absorption des éthers oxydes $C^6H^5O.(CH^2)^nO.C^6H^5$.

Nous avons mesuré l'absorption du diphénoxyméthane ($C^{13}H^{12}O^2$), du diphénoxyéthane ($C^{14}H^{14}O^2$), du diphénoxypropane ($C^{15}H^{16}O^2$), du diphénoxypentane ($C^{16}H^{18}O^2$) et du diphénoxydécane ($C^{22}H^{30}O^2$).

Ces composés peuvent être considérés comme dérivant de l'anisol par remplacement de $(CH^2)^n$ aux deux groupes CH^3 de deux molécules d'anisol.

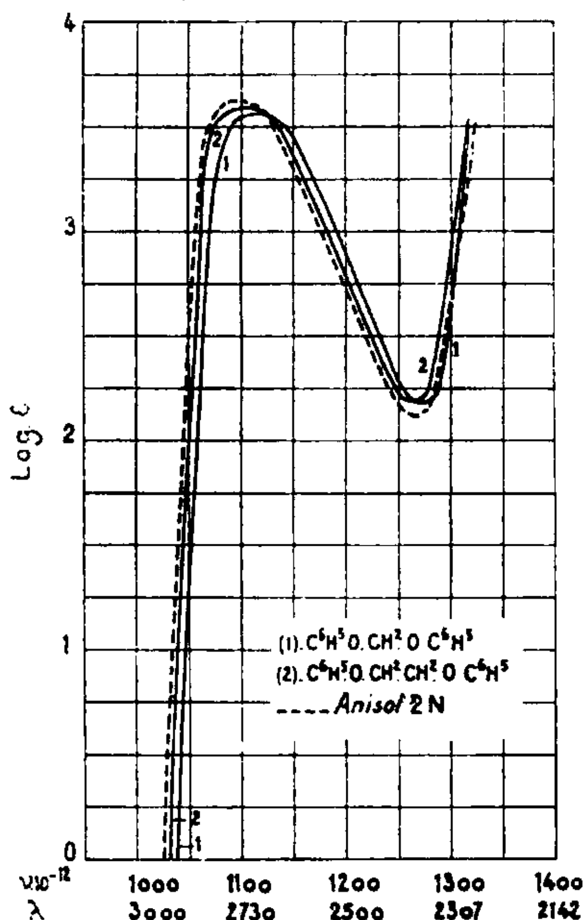


Fig. 5

Nous comparerons donc l'absorption de chacun de ces composés à celle de deux molécules d'anisol. Les observations relatives à l'influence mutuelle des deux chromophores C^6H^5O. sont tout à fait semblables à celles que l'on a faites pour les acides précédents: lorsque les deux chromophores sont fixés sur le même atome de carbone (diphénoxyméthane) l'influence mutuelle se traduit par un déplacement léger des bandes d'absorption vers l'ultraviolet par rapport à celle de l'anisol.

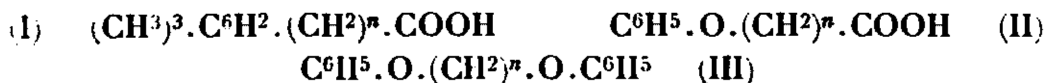
Nous donnons ci-contre les courbes d'absorption du diphénoxyméthane (1), du diphénoxyéthane (2), de l'anisol en concentration double (3), le tout en solution alcoolique. *Tous les autres composés de cette série ont une absorption identique à celle du diphénoxyéthane*, laquelle, comme on peut le voir sur le graphique, est elle-même identique à celle de l'anisol en concentration double.

Préparation des éthers oxydes $C^6H^5.O(CH^2)^nO.C^6H^5$.

D'une façon générale, nous avons obtenu ces substances en faisant agir les dibromures $Br(CH^2)^n.Br$ sur le phénate de sodium en solution alcoolique. Sauf le diphénoxydécane dont la préparation et la description ont été faites dans le chapitre précédent (p. 835) tous ces éthers oxydes avaient déjà été signalés. Nous avons ainsi préparé les substances suivantes:

Diphénoxyméthane.............	Eb 295° (10)
1.2-Diphénoxyéthane................	F. 98° (11)
1.3-Diphénoxypropane..............	F. 60-61° (12)
1.5-Diphénoxypentane..............	F. 48° (13)
1.10-Diphénoxydécane..............	F. 85° (14)

En résumé : nous avons mesuré l'absorption dans l'ultraviolet d'un certain nombre de termes de chacune des séries :


(I) $(CH^3)^3.C^6H^2.(CH^2)^n.COOH$ $C^6H^5.O.(CH^2)^n.COOH$ (II)
$C^6H^5.O.(CH^2)^n.O.C^6H^5$ (III)

Nous avons constaté que le comportement spectral de chacun des termes d'une même série quand on passe du premier terme aux homologues supérieurs est différent de celui des termes correspondant des séries :


(IV) $C^6H^5(CH^2)^nCOOH$ et $C^6H^5(CH^2)^nC^6H^5$ (V)

1° C'est ainsi que si l'on compare l'absorption des termes de la série V à l'absorption des termes de la série IV, on constate que la variation de cette absorption quand on passe du premier terme au second est beaucoup plus faible pour les dérivés mésityléniques que pour les dérivés benzéniques. La présence des groupes CH^3 en

(10) Henry, *Ann. de Chim.* (6), t. **30**, p. 269.
(11) Buhr, *Zeitschr. Chem.*, 1869, p. 165.
(12) Lehmann, *D. ch. G.*, t. **24**, p. 2632.
(13) Braun, *D. ch. G.*, t. **38**, p. 959.

position ortho dans le noyau mésitylénique semble avoir pour effet de diminuer l'influence mutuelle du noyau aromatique et du groupe carboxyle.

2° Contrairement à ce que l'on observe dans le cas où le radical aromatique est lié par un atome de carbone au reste de la molécule, lorsque cette liaison se fait par un atome d'oxygène, l'influence mutuelle des chromophores est dans tous les cas très faible et se traduit dans l'ensemble par une diminution d'absorption (même si les chromophores sont fixés sur le même atome de carbone).

3° A ces différences dans les propriétés optiques correspondent des différences dans les possibilités chimiques pour ces deux groupes de substances.

C'est ainsi que des réactions de cyclisation qui se font facilement avec les chlorures d'acides et certains termes dans la série IV ne se font pas ou se font très mal dans les séries I et II.

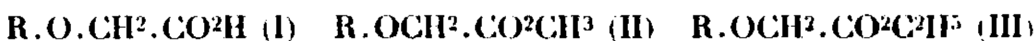
N° 72. — Odeur et constitution. Quelques alcoxy-acides et leurs éthers sels (2e mémoire).

par B. ROTHSTEIN.

(24.3.1932.)

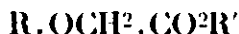
Introduction.

Dans un mémoire précédent (1) nous avons décrit la préparation de quelques éthers oxydes de l'acide glycolique (I), de leurs éthers méthylique (II) et éthylique (III) :


$R.O.CH^2.CO^2H$ (I) $R.OCH^2.CO^2CH^3$ (II) $R.OCH^2.CO^2C^2H^5$ (III)

Nous avons montré, d'une part, quelle était l'influence du radical R au point de vue olfactif, et, d'autre part, les différences, faibles mais perceptibles, qui existaient entre les éthers méthylique (II) et éthylique (III) d'un même acide.

Ecrivons d'une manière générale la formule d'un de ces éthers :


$R.OCH^2.CO^2R'$

Le problème qui peut se poser tout naturellement, c'est de savoir quelle serait l'odeur du produit obtenu en inversant la position des radicaux R et R'. Il était intéressant de faire une étude comparative des deux séries isomères :


$R.OCH^2.CO^2R'$ et $R'.OCH^2.CO^2R$

Ces recherches font l'objet du présent travail.

L'étude olfactive des produits que nous présentons plus loin nous a permis de poursuivre l'influence exercée par l'introduction d'une fonction éther oxyde dans la molécule d'un acide, de ses

(1) Rothstein, ce *Bull.*, 1932, t. **51**, p. 691.

éthers sels correspondants et de renforcer ainsi les observations que nous avions déjà faites à ce sujet (2).

Partie expérimentale.

Acide méthoxyacétique.

Kékulé a obtenu l'acide glycolique par action de la potasse aqueuse sur l'acide acétique monochloré (3).

Ceci a conduit Heintz à l'idée qu'en remplaçant la potasse par le méthylate de sodium il pourrait synthétiser l'acide lactique. Cette voie lui aurait permis de réaliser toute la série des homologues de l'acide glycolique. De même en remplaçant les alcoolates par les sels des acides de la série acétique, il pourrait préparer les homologues de l'acide oxalique (4).

Pour obtenir l'acide lactique il chauffe pendant 10 h. à 100° un mélange d'hydrate solide de l'acide monochloracétique (1 mol.) avec du méthylate de sodium (2 mol.).

L'acide obtenu qu'il reconnaît être un isomère de celui qu'il attendait est purifié par cristallisation de son sel de Zn, et mis en liberté par un courant d'hydrogène sulfuré dans sa solution aqueuse. Cet acide méthoxy-acétique passe à la pression ordinaire à 198°.

En 1909, Gauthier obtient ce même acide par hydrolyse du nitrile méthoxyacétique (5) et avec comme point d'ébullition 197° sous 735 mm.

Nous avons préparé notre acide par la méthode de Heintz. Les points d'ébullition des acides méthoxyacétique et chloracétique sont très rapprochés, ce qui rend difficile leur séparation par distillation. En employant un excès d'environ 20 0/0 de méthylate sur la quantité théorique et par un chauffage à reflux de plusieurs heures, l'acide chloracétique est complètement décomposé.

Voici notre manière de procéder :

Dissoudre 106 g. de sodium dans 850 cm³ d'alcool méthylique. introduire dans le mélange par petites portions, une solution de 200 cm³ d'alcool méthylique contenant 188 g. d'acide chloracétique. Après chaque addition une réaction vive se produit qui porte l'alcool à l'ébullition. Quand tout a été introduit, maintenir l'ébullition pendant quelques heures (5 à 6 h. suffisent). Chasser complètement l'alcool méthylique et acidifier par de l'acide chlorhydrique concentré en quantité calculée. La solution est concentrée dans le vide pour chasser l'eau. Le liquide restant est repris par du benzène ; le précipité est lavé plusieurs fois avec le même solvant. Les solutions benzéniques réunies sont séchées sur du sulfate de sodium anhydre. Chasser le benzène et distiller. L'acide pur passe sous 15 mm. à 99-100°.

(2) *Ibid.*
(3) Kékulé, *Ann. Chem.*, t. 105, p. 286.
(4) Heintz, *Ann. Phys.*, 1860, t. 109, p. 305.
(5) Gauthier, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1909, t. 16, p. 307.

En suivant cette technique nous avons toujours eu un acide exempt d'halogène. C'est un liquide excessivement hygroscopique, d'odeur acétique légèrement grasse.



$CH^3.OCH^2.COCl$. (*Chlorure de méthoxyacétyle*).

A partir de l'acide fraîchement distillé nous avons préparé ce chlorure par action du chlorure de thionyle. Pour éviter une coupure de la fonction éther oxyde nous avons mis en œuvre pour 1 mol. d'acide 10 à 15 0/0 en moins d'une molécule de $SOCl^2$. La réaction commencée déjà à froid est très rapidement complète en chauffant sur le bain-marie vers 50-60°, le ballon étant surmonté d'un réfrigérant ascendant. Le rendement en produit distillé est d'environ 70 0/0. Le chlorure passe à 99° à la pression ordinaire.



$CH^3.O.CH^2.COO.CH^2.C^6H^5$. (*Méthoxyacétate de benzyle* (*)).

Le méthoxyacétate de benzyle est un liquide incolore, amer, distillant sous 16 mm. à 136°. L'odeur est proche de celle du benzyloxyacétate de méthyle.

Constantes. — Eb_{16} : 136°, $n_D^{18} = 1{,}5031$, $d_4^{18} = 1{,}1018$. — R. M., trouvé : 48,80. — Calculé : 48,076.

Analyse. — Subst., 0,2064 g.; HOK, $n/10$. — Trouvé : 10,7. — Calculé : 10,6.



$CH^3.OCH^2.COO.CH^2.CH^2.C^6H^5$ (*méthoxyacétate de phényléthyle*).

Liquide incolore, goût amer et brûlant, odeur de rose, moins fortement poivrée que celle du phényléthyloxyacétate de méthyle.

Constantes. — Eb_{18} : 148,5-149°, $n_D^{17} = 1{,}5000$, $d_4^{17} = 1{,}0806$. — R. M., trouvé : 52,80. — Calculé : 52,694.

Analyse. — Subst., 0,2345 g.; HOK, $n/10$. — Trouvé : 12,20. — Calculé : 12,08.

Méthoxyacétate de géranyle.

Liquide incolore, insipide, odeur de rose musquée.

Constantes. — Eb_{16} : 151-152°, $n_D^{19} = 1{,}4650$, $d_4^{19} = 0{,}9656$. — R. M., trouvé : 64,69. — Calculé : 64,597.

Analyse. — Subst., 0,2665 g.; HOK $n/10$. — Trouvé : 11,65. — Calculé : 11,75.

Méthoxyacétate de citronnellyle.

Liquide incolore, insipide avec une tardive pointe d'amertume. Odeur de rose.

Constantes. — $Eb_{16,5}$: 149-150°, $n_D^{19} = 1{,}4507$, $d_4^{19} = 0{,}9409$. — R. M., trouvé : 65,21. — Calculé : 65,064.

Analyse. — Subst., 0,1856 g.; HOK, $n/10$. Trouvé : 8,25. — Calculé : 8,18.

(*) Cet éther ainsi que tous ceux que nous allons décrire au cours du présent travail, ont été préparés par action des chlorures d'acides correspondants sur un mélange d'alcool et pyridine en solution chloroformique. En employant un léger excès de chlorure d'acide nous avons obtenu des rendements quantitatifs.

Acide éthoxyacétique.

Cet acide a été préparé pour la première fois par Heintz (6) en employant la même technique que pour son homologue inférieur l'acide méthoxyacétique. Heintz le purifie par cristallisation de son sel de cuivre (7). L'éthoxyacétate de cuivre pur, en solution aqueuse, est traité par un courant d'hydrogène sulfuré qui met l'acide en liberté. Eb. : 190°.

Sommelet (8) obtient l'acide par le même procédé que Heintz, mais il le purifie par distillation dans le vide. Sous 17 mm. avant 109° il recueille un produit légèrement aqueux, et entre 109 et 111° un acide sensiblement pur. Le rendement total est de 90 0/0.

L'hydrolyse du nitrile éthoxyacétique donne le même acide (9).

Lambling indique comme point d'ébullition de l'acide pur 128-130° sous 40 mm. de pression (10).

Le procédé qui nous a très bien réussi dans la préparation de l'acide méthoxyacétique a été aussi fructueux dans le cas de l'acide éthoxyacétique. Nous donnons ici uniquement les proportions mises en œuvre et le résultat obtenu :

A	Sodium	77 g.
	Alcool absolu	1.000
B	Acide monochloracétique	141 g.
	Alcool absolu	150 cm^3

En prenant ces proportions et en suivant la technique déjà décrite, nous avons obtenu 123 g. d'acide pur (sans trace d'halogène) distillant sous 16 mm. à 104,5-105°, ce qui représente un rendement de 93 0/0.

$C^2H^5.O.CH^2.COCl$ (*chlorure d'éthoxyacétyle*).

Le chlorure d'éthoxyacétyle a été décrit la première fois par L. Henry (11). Il l'avait obtenu par action du trichlorure de phosphore sur l'acide éthoxyacétique.

Sommelet, en remplaçant le trichlorure de phosphore par le chlorure de thionyle, améliore de beaucoup le rendement. Cet auteur conseille de préparer soi-même le chlorure de thionyle, le produit commercial lui ayant donné de très faibles rendements (12).

Nous nous sommes adressé à cette dernière méthode et nous avons employé un chlorure de thionyle commercial que nous avons simplement purifié par le procédé courant en le distillant sur de la quinoléine et de l'huile de lin.

Les proportions d'acide et de $SOCl^2$ ont été les mêmes que pour le chlorure de méthoxyacétyle précédemment décrit.

(6) *Loc. cit.*
(7) Heintz, *Ann. Phys.*, 1860, t. **111**, p. 552.
(8) Sommelet, *Ann. Chimie* (8), t. **9**, p. 483.
(9) Gauthier, *loc. cit.*, p. 304.
(10) Lambling, *Bull.* (3), t. **17**, p. 358.
(11) L. Henry, *D. ch. G.*, t. **2**, p. 267.
(12) Sommelet, *Bull.* (4), t. **1**, p. 368.

Le produit pur passe à 123-124° à la pression ordinaire. Le rendement est de 73 0/0 sans tenir compte de l'acide récupéré.

$C^2H^5.O.CH^2.COO.CH^2.C^6H^5$ (*éthoxyacétate de benzyle*) (13).

Liquide incolore, huileux, à odeur jasminée, moins piquante que celle de son isomère le benzyl-oxyacétate d'éthyle, plus moelleuse, plus sucrée que le méthoxyacétate de benzyle.

Constantes. — Eb_{16} : 143°, n_D^{18} — 1,4962, $d_4^{18} = 1,0716$. — R. M., trouvé : 52,90. — Calculé : 52,694.

Analyse. — Subst., 0,2800 g.: HOK, n/10. — Trouvé : 15,60. — Calculé : 15,50.

$C^2H^5.O.CH^2.COO.CH^2.CH^2.C^6H^5$ (*éthoxyacétate de phényléthyle*).

Huile incolore, goût piquant et faiblement amer. Odeur de rose fanée, plus chaude que le méthoxyacétate de phényle et son isomère, le phéuyléthyloxyacétate d'éthyle. Son bouquet est moins riche, plus nettement rosé.

Constantes. — Eb_{17} : 156°, $n_D^{22} = 1,4912$, $d_4^{22} = 1,0487$. — R. M., trouvé : 57,46. — Calculé : 57,312.

Analyse. — Subst., 0,2008 g.; HOK, n/10. — Trouvé : 9,5. — Calculé : 9,6.

$C^2H^5.O.CH^2.COO.CH^2.CH^2CH^2C^6H^5$ (*éthoxyacétate de phénylpropyle*).

Liquide huileux, incolore, amer, odeur moins intense que celle du phénylpropyloxyacétate d'éthyle.

Constantes. — Eb_{16} : 167°, $n_D^{19} = 1,4912$, $d_4^{19} = 1,0374$. — R. M., trouvé : 62,00. — Calculé : 61,93.
Analyse. — Subst., 0,2704 g.; HOK, n/10. — Trouvé : 12,25. Calculé : 12,18.

$C^2H^5O.CH^2.COO.CH^2.CH{=}CH.C^6H^5$ (*éthoxyacétate de cinnamyle*).

Liquide incolore, légèrement piquant et amer. Odeur de feuille de platane, rappelant la cannelle mais en plus fin.

Constantes. — Eb_{15} : 179°, $n_D^{20} = 1,5051$, d_4^{20} 1,0575. — R. M., trouvé : 61,71. — Calculé : 61,46.

Analyse. — Subst., 0,2486 g.; HOK, n/10. — Trouvé : 11,50. Calculé : 11,30.

Ethoxyacétate de terpényle.

C'est un liquide incolore, excessivement amer et brûlant. Odeur d'eucalyptus.

Constantes. — Eb_{20} : 157°, $n_D^{18,5} = 1,4660$, $d_4^{18} = 0,9832$. — R. M., trouvé : 67,60. — Calculé 67,48.
Analyse. — Subst., 0,2059 g.; HOK, n/10. — Trouvé : 8,50. — Calculé : 8,50.

(13) SOMMELET, qui l'a préparé par action de ClH sur un mélange d'acide éthoxyacétique et d'alcool benzylique, le décrit comme une huile odorante. A propos de l'éthoxyacétate de phényle il remarque que son odeur rappelle celle du phénoxyacétate d'éthyle.

Ethoxyacétate de citronnellyle.

Liquide incolore, insipide, à odeur de rose.

Constantes. — $Eb_{16,5}$: 157-158°, $n_D^{22} = 1,4475$, $d_4^{22} = 0,9272$. — R.M., trouvé : 69,80. — Calculé : 69,682.

Analyse. — Subst., 0,2605 g.; HOK, *n*/10. Trouvé : 10,7. — Calculé : 10,7.

Ethoxyacétate de géranyle.

Huile incolore, odeur de rose légèrement plus verte que celle du dérivé citronnellique, moins poivrée que celle du géranyl-oxyacétate d'éthyle.

Constantes. — Eb_{17} : 168°, $n_D^{22} = 1,4612$, $d_4^{22} = 8,9499$. — R.M., trouvé : 69,35. — Calculé : 69,215.

Analyse. — Subst., 0,1955 g.; HOK, *n*/10. — Trouvé : 8,20. — Calculé : 8,14.

Acide isopropyloxyacétique.

Nous avons préparé cet acide par le même procédé que les précédents. Il distille sous 21 mm. à 113°. Son chlorure passe à 127° à la pression ordinaire.

$(CH^3)^2.CHOCH^2COO.CH^2.C^6H^5$ (*isopropyloxyacétate de benzyle*).

Liquide incolore, très amer et brûlant ; odeur très faible.

Constantes. — Eb_{17} : 149°, $n_D^{17.5} = 1,4909$, $d_4^{17.5} = 1,0474$. — R. M., trouvé : 57,50. — Calculé : 57,312.

Analyse. — Subst., 0,2105 g.; HOK, *n*/10. — Trouvé : 10,00. — Calculé : 10,12.

$(CH^3)^2.CHOCH^2.COO.CH^2.CH^2.C^6H^5$.

(*Isopropyloxyacétate de phényléthyle*).

Huile incolore, odeur rosée, plus verte que celle de l'éthoxyacétate.

Constantes. — Eb_{14} : 158°, $n_D^{15,5} = 1,4886$, $d_4^{17,5} = 1,0314$. — R. M., trouvé 62,08. — Calculé : 61,93.

Analyse. — Subst., 0,2125 g.; HOK, *n*/10. — Trouvé : 9,45. — Calculé : 9,56.

$(CH^3)^2.CHOCH^2.COOCH^2.CH^2.CH^2.C^6H^5$.

(*Isopropyloxyacétate de phénylpropyle*).

Liquide brûlant et amer ; odeur de l'éthoxyacétate en plus aigre.

Constantes. — Eb_{15} : 169°; Eb_{18} : 172°, $n_D^{17.5} = 1,4882$, $d_4^{17.5} = 1,0231$. — R. M., trouvé : 66,65. — Calculé : 66,548.

Analyse. — Subst., 0,2501 g.; HOK, *n*/10. — Trouvé : 10,50. — Calculé : 10,59.

Isopropyloxyacétate de géranyle.

Liquide huileux, incolore, goût et odeur très faible rappelant ceux de l'éthoxyacétate de géranyle.

Constantes. — Eb_{13} : 164-165°, $n_D^{20} = 1,4595$, $d_4^{20} = 0,9407$. — R. M., trouvé : 73,90. — Calculé : 73,83.

Analyse. — Subst., 0,2740 g.; HOK, *n*/10. — Trouvé : 10,7. — Calculé : 10,7

Isopropyloxyacétate de citronnellyle.

Huile incolore; odeur plus verte que celle de l'éthoxyacétate de citronnellyle.

Constantes. — Eb_{15} : 161-162°, $n_D^{21} = 1{,}4441$, $d_4^{21} = 0{,}9136$. — R. M., trouvé : 74,45. — Calculé : 74,30.

Analyse. — Subst., 0,2359 g.; HOK. $n/10$. — Trouvé : 9,10. — Calculé : 9,20.

Acide isobutyloxyacétique.

Les faibles solubilités dans l'eau de l'alcool isobutylique et de l'acide isobutyloxyacétique nous ont conduit à modifier légèrement le mode opératoire que nous avons indiqué pour la préparation des acides méthoxy-, éthoxy-, et isopropyloxy-acétiques.

Après avoir chauffé quelques heures le mélange d'acide chloracétique (69 g.) et d'isobutylate de sodium (650 cm³ alcool isobutylique + 40,5 g. Na), on le laisse refroidir. Verser dans l'eau; l'isobutyloxyacétate de sodium formé s'y dissout, l'alcool isobutylique se sépare. Décanter, laver l'alcool plusieurs fois à l'eau. Les solutions aqueuses réunies sont agitées avec de l'éther de façon à avoir une solution tout à fait limpide et puis évaporer dans le vide à sec. L'acide isobutyloxyacétique est mis en liberté en acidifiant par de l'acide chlorhydrique concentré. Il se sépare sous forme d'huile jaunâtre. Extraire au benzène. La solution benzénique est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. On chasse le benzène et on distille à la pression ordinaire jusque vers 200°. (La température monte très rapidement, la fraction de tête étant insignifiante). La distillation est continuée dans le vide et l'acide cherché passe sous 18 mm. à 118°.

$(CH^3)^2.CH.CH^2.O.CH^2.COCl$ (*chlorure d'isobutyloxyacétyle*).

52 g. d'acide isobutyloxyacétique + 60 g. $SOCl^2$. Chauffer sur le bain-marie vers 60°. Au bout d'une demi-heure environ la réaction est finie. A la distillation il passe sous 22 mm. à 59°, 42 g. de produit pur. Rendement 70 0/0.

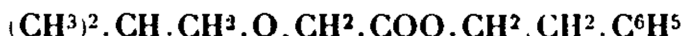
Ethers sels de l'acide isobutyloxyacétique.

Les éthers que nous décrivons ci-dessous sont presque inodores. Leurs odeurs, à peine perceptibles rappellent celles des éthers des acides homologues inférieurs correspondants. Le goût des éthers benzylique et phényléthylique est faiblement amer; les éthers du géraniol, du citronnellol et de l'alcool cinnamique sont insipides.

$(CH^3)^2.CH.CH^2.O.CH^2.COO.CH^2.C^6H^5$
(*isobutyloxyacétate de benzyle*).

Constantes. — Eb_{17} : 154°, $n_D^{23} = 1{,}4854$, $d_4^{23} = 1{,}0261$. — R.M., trouvé : 62,05. — Calculé : 61,93.

Analyse. — Subst., 0,2425 g.; HOK, $n/10$. — Trouvé : 10,90. — Calculé : 10,92.



$(CH^3)^2.CH.CH^2.O.CH^2.COO.CH^2.CH^2.C^6H^5$

(*isobutyloxyacétate de phényléthyle*).

Constantes. — Eb_{15} : 166°, n_D^{20} = 1,4851, d_4^{20} = 1,0142. — R. M., Trouvé : 66,70. — Calculé : 66,55.

Analyse.—Subst., 0,1895 g.; HOK, n/10. — Trouvé : 8,00. — Calculé : 7,92.



$(CH^3)^2.CH.CH^2.O.CH^2.COO.CH^2.CH{=}CH.C^6H^5$

(*isobutyloxyacétate de cinnamyle*).

Constantes. — Eb_{15} : 191°, n_D^{22} = 1,5092, $d_4^{22.5}$ = 1,0375. — R. M., trouvé : 71,37. — Calculé : 70,70.

Analyse. — Subst., 0,2255, HOK, n/10. — Trouvé : 9,10. — Calculé : 9,09.

Isobutyloxyacétate de géranyle.

Constantes. — Eb_{17} : 175°, n_D^{21} = 1,4592, d_4^{21} = 0,9318. — R. M., trouvé : 78,65. — Calculé : 78,45.

Analyse. — Subst., 0,2151 g.; HOK, n/10. — Trouvé : 8,00. — Calculé : 7,99.

Isobutyloxyacétate de citronnellyle.

Constantes. — Eb_{10} : 170°, $n_D^{21.5}$ = 1,4471, $d_4^{21.5}$ = 0,9127. — R. M., trouvé : 79.05. — Calculé : 78,918.

Analyse. — Subst., 0,2470 g.; HOK, n/10. — Trouvé : 9,10. — Calculé : 9,14.

Conclusion.

L'étude olfactive des alcoxy-éthers $RO.CH^2.CO^2.R'$ que nous avons décrite au cours de ce travail nous a conduit aux résultats suivants :

I. — Comparaison des séries homologues où $R = CH^3, C^2H^5$, iso C^3H^7, iso C^4H^9, et $R' = C^6H^5.CH^2$; $C^6H^5.CH^2CH^2$; $C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2$; $C^6H^5CH{=}CH.CH^2$; rhodinyle et citronnellyle.

a) Note poivrée générale.

b) Les méthoxyacétates ont une odeur plus verte et plus piquante que les éthoxyacétates. Ces derniers ont plus de moelleux et plus de chaleur.

c) En passant des méthoxy- aux isobutyloxyacétates, l'odeur perd beaucoup de son intensité et de sa tenacité.

d) Le goût varie dans le même sens.

II. — Comparaison des séries isomères $RO.CH^2.CO^2R'$ et $R'.O.CH^2.CO^2R$ où $R = CH^3$, C^2H^5, et R' = benzyle, phényléthyle, phényl-propyle et géranyle.

a) Même odeur de base apportée par le radical R'.

b) Si R' se trouve dans la fonction éther oxyde, la note poivrée caractéristique aux alcoxy-éthers que nous avons étudiés est plus accentuée que s'il est sous forme d'éther sel.

c) L'individualité olfactive d'un radical est plus apparente à l'état d'éther sel qu'à l'état d'éther oxyde.

Ce travail a pu être mené à bien, grâce à l'aide généreuse qui nous a été accordée par M. Firmenich, maison Naef, à Genève.

N° 15. — Sur las analogies du carbone et du germanium par Arakel TCHAKIRIAN (*).

(3.5.1932.)

Le germanium se situe dans la table périodique de Mendeleef daus la quatrième colonne, entre le silicium et l'étain, et dans la troisième période entre le gallium et l'arsenic.

A l'état métallique, le germanium se rapproche du silicium, par sa dureté, son point de fusion élevé, sa résistance à l'attaque des acides minéraux et des solutions alcalines; d'autre part, il cristallise dans le système cubique comme le carbone, le silicium et l'étain. Les paramètres cristallins accusent une croissance régulière du carbone à l'étain. (Hull [1], Pease [2], Bijl et Kolkemejer [3], Bijl et Kolkemejer [4], Kolkemejer [5], Kolkemejer [6], P. P. Ewald et C. Hermann [7]).

Le germanium peut indifféremment fonctionner comme anion ou comme cation. Il entre également dans la composition d'anions complexes où il joue le rôle d'atome central.

Il existe deux séries de composés tels GeO et GeO^2, GeS et GeS^2, $GeCl^2$ et $GeCl^4$. (J. Bardet et A. Tchakirian [8].) Le germanium joue dans les sels simples correspondant à ces deux oxydes le rôle de cation : une série correspond à Ge_{II} et l'autre à Ge_{IV}. Les sels des deux séries sont hydrolysables.

D'autre part, l'existence de $GeAg^4$ (J. H Muller et N. H. Smith [9]), formé en solution aqueuse par action de GeH^4 sur le nitrate d'argent, permet d'admettre que le germanium puisse fonctionner comme anion dans GeH^4 et aussi dans Ge^2H^6, Ge^3H^8; ainsi que dans l'hydrure solide $(GeH)^n$. (Voegelen [10], Anderson [11], Paneth et Smidt Hebbel [12], Paneth et Mathies [13], Paneth et Haken Rabinovitsch [14], Paneth et Haken Rabinovitsch [15], Schenk et Imker [16], Schenk et Imker [17], Dennis, Corey et Moore [18], Dennis et N. A. Skow [19]). $SnAg^4$ (E. J. Weeks [20]) doit être rapproché de $GeAg^4$.

Le germanium donne à l'état d'anions complexes des pentagermanates $Ge^5O^{11}M^2$ (J. M. Van Bemmelen [21], R. Schwarz [22], A. Tchakirian [23], R. Schwarz et Ernst Huf [24]), des orthogermanates GeO^4M^4 (W. Pugh [25], J. H. Müller [26]), des métagermanates GeO^3M^2 (Winkler [27], W. A. Roth et O. Schwarz [28], W. Pugh [29], J. H. Müller et C. E. Gulezian [30]) et des pergermanates $Ge^2O^7M^2$ et GeO^5M^2 (R. Schwarz et H. Giese [31]).

Le germanium tend à donner des ions complexes de valence électrolytique deux, où le germanium, atome central, a la coordinence six, tels $[GeF^6]M^2$ (John H. Müller [32], Krüss et Nilson [33] et J. H. Müller [34]) et $[Ge(C^2O^4)^3]M^2$ (J. Bardet et A. Tchakirian [35]).

Ces complexes, très robustes ne sont pas décomposés par SH^2 et permettent la séparation du germanium des autres éléments. Nous avons particulièrement étudié M. J. Bardet et moi [35] l'oxalogerma-

(*) Cette communication, ainsi que la suivante, de M. G. URBAIN a été exposée verbalement à la séance du 8 avril 1932.

nate d'ammonium ; et nous avons mis à profit la dissimulation du germanium dans ce complexe, pour assurer sa séparation d'avec les autres éléments.

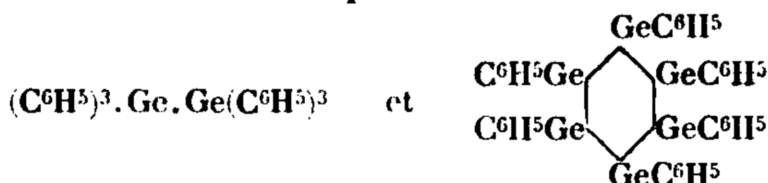
Le germanium peut donner aussi des ions complexes de valence électrolytique huit, dans lesquels le germanium, atome central, admet la coordinence 12, tels que :

$[Ge(Mo^2O^7)^6]H^8$ (R. Schwarz et H. Giese [31], Grosscup [36]), $[Ge(W^2O^7)^6]H^8$ (R. Schwarz et H. Giese [31] Bruckl [37]), $[GeS^6]H^8$ (R. Schwarz et H. Giese [31]) et GeS^6Ag^8 qui constitue l'argyrodite ($GeS^2.4Ag^2S$).

Le germanium donne des combinaisons organométalliques du type $^{R}_{R'}{>}Ge{<}^{R''}_{R'''}$ les quatre valences pouvant être saturées par des radicaux alcooliques ou benzéniques, auxquels peuvent se substituer des halogènes (Winkler [38]; D. L. Tabern, W. R. Orndorff et L. M. Dennis [39]; L. M. Dennis et F. E. Hance [40]: Gibert T. Morgan et Harry Keit Drew [41]; C. A. Kraus et C. L. Brown [42]; C. A. Kraus et Lawrence S. Foster [43]; W. R. Orndorff et Tabern [44]).

Mais il existe aussi des combinaisons organo-métalliques, où le germanium paraît figurer avec les valences 3, 2 et 1.

Le triaryl et le monoaryl-germanium se polymérisent facilement pour donner naissance aux corps suivants :



Le diaryl-germanium est assez stable (R. Schwarz et M. Lewinsohn [45]).

Germanates complexes.

Par addition de soude à une solution aqueuse de bioxyde de germanium, j'ai [23] pu observer soit en solution aqueuse, soit en présence de corps organiques à fonction alcoolique, ou d'électrolytes forts, des phénomènes analogues à ceux que présente l'acide borique dans les mêmes conditions.

La quantité de soude qui neutralise une solution aqueuse d'oxyde GeO^2 est de deux molécules HONa pour cinq molécules GeO^2, la phtaléine du phénol servant d'indicateur.

Si, dans la solution aqueuse de l'oxyde germanique, on ajoute un composé organique à fonction alcoolique multiple tel que la mannite, la glycérine, le glucose, la liqueur donne les réactions d'un acide fort.

En effet, par addition de mannite, par exemple, il doit se former un acide mannito-germanique admettant la formule $[Ge^2O^5(m)^n]H^2$, dans laquelle m représente la mannite, et n un exposant indéterminé; car l'expérience montre que la liqueur devient neutre quand on y ajoute une molécule de soude pour un atome de germanium.

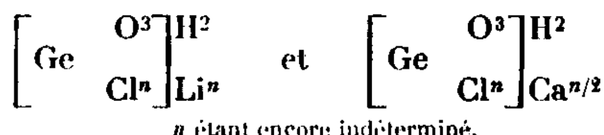
Ce résultat généralise ce que l'on sait du comportement de

l'acide borique dans des conditions analogues. L'acide mannito-borique doit admettre la formule $[BO^2(m)^n]H$. La formation de tels complexes est, en effet, un phénomène très général, concernant les oxydes les plus divers. (Acide borique, zircone, oxyde germanique, oxyde de bismuth, oxyde de plomb, oxyde de nickel, etc.).

L'acide mannito-germanique libère l'iode du mélange $IK + IO^3K$ en trois heures, alors que l'acide mannito-borique exerce la même action en une demi-heure. L'acide mannito-borique se comporte donc comme un acide plus fort que l'acide mannito-germanique.

Si, aux polyalcools, on substitue des chlorures ou des nitrates alcalins ou alcalino-terreux, la solution donne encore les réactions d'un acide fort.

Le résultat est très net si les solutions sont très concentrées en chlorure de lithium ou de calcium. La liqueur est neutralisée lorsqu'on y a ajouté deux molécules de soude pour un atome de germanium. On peut admettre que les composés formés sont :

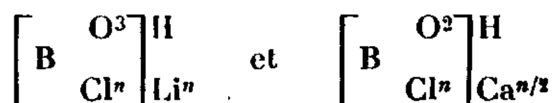


$$\left[Ge \begin{matrix} O^3 \\ Cl^n \end{matrix}\right]\begin{matrix} H^2 \\ Li^n \end{matrix} \quad \text{et} \quad \left[Ge \begin{matrix} O^3 \\ Cl^n \end{matrix}\right]\begin{matrix} H^2 \\ Ca^{n/2} \end{matrix}$$

n étant encore indéterminé.

La réaction iodométrique signalée plus haut se produit dans ce cas en douze heures.

L'acide borique ayant un comportement semblable vis-à-vis des mêmes sels (Cikritova et K. Sandera [46]; G. Mellon et F.R. Swin [47]), on doit conclure qu'il forme des complexes du même genre :



$$\left[B \begin{matrix} O^3 \\ Cl^n \end{matrix}\right]\begin{matrix} H \\ Li^n \end{matrix} \quad \text{et} \quad \left[B \begin{matrix} O^2 \\ Cl^n \end{matrix}\right]\begin{matrix} H \\ Ca^{n/2} \end{matrix}$$

Sur les analogies du carbone et du germanium.

M. G. Urbain, qui a constamment dirigé mes recherches, m'a signalé que le germanium formant la transition entre le carbone et l'étain doit satisfaire également aux exigences de la systématique des corps organiques et à celles de la systématique des complexes minéraux. Il estimait que le meilleur moyen de confronter ces deux systématiques était d'étudier de ce point de vue les composés du germanium.

Une telle confrontation est, en effet, de nature à réduire les divergences des deux doctrines, et l'un des plus sûrs moyens de fondre les deux théories en une seule qui serait applicable aussi bien au carbone qu'aux autres éléments. Déjà l'idée a été émise que la tétravalence du carbone pouvait n'être qu'une tétracoordinence, ce qui n'a de sens que si l'on admet que l'atome de carbone peut être dans les composés organiques soit divalent, soit tétravalent (soit même trivalent), à la façon dont l'est le germanium dans les composés dits germaneux et dans les composés dits germaniques.

Je me propose de présenter ici quelques exemples pour discuter une telle manière de voir, et en tirer, s'il est possible, les conséquences nécessaires.

Les halogénoformes.

Le carbone, le silicium, le germanium donnent une série de composés du type MX^3H, les halogénoformes, où M représente un des éléments précités et X un halogène. On admet l'existence de combinaisons analogues de l'étain et du plomb.

Le silicichloroforme et le germanochloroforme peuvent s'obtenir par action à 500° de ClH sec sur le métal correspondant, mais ils sont alors souillés de tétrachlorure. Avec le germanium on recueille un mélange de 70 0/0 $GeCl^3H$ et 30 0/0 $GeCl^4$.

Le germanochloroforme peut être aussi obtenu en faisant réagir de l'acide chlorhydrique sur le chlorure germaneux, cette réaction est exothermique.

Les chloroformes et les bromoformes du carbone, du silicium et du germanium sont des liquides volatils.

Les températures d'ébullition des chloroformes du carbone, du silicium et du germanium n'accusent pas une croissance régulière quand on passe du carbone au germanium. le point d'ébullition de $SiCl^3H$ est inférieur à celui de CCl^3H :

	CCl^3H	$SiCl^3H$	$GeCl^3H$
P. Eb..........	62,5	31,8	75,2

Un phénomène analogue s'observe pour d'autres séries de composés, par exemple, celles des tétrachlorures et des tétrabromures :

	CCl^4	$SiCl^4$	$GeCl^4$	$SnCl^4$
P. Eb..........	78,1	57	83	114
	CBr^4	$SiBr^4$	$GeBr^4$	$SnBr^4$
P. Eb..........	192,2	150,8	186	201

Germanochloroforme $GeCl^3H$.

(Winkler [48-49]; Laubengayer et Tabern [50]; Laubengayer et Corey [51]; Brewer [52]; L. Dennis, R. Orndorff et L. Tabern [53].)

Le germanochloroforme est stable en solution acide ClH 5 *n*; c'est un réducteur énergique, il s'hydrolyse en présence d'eau en laissant déposer un précipité rouge d'hydroxyde germaneux $Ge(OH)^2$. En milieu faiblement acide, l'acide sulfhydrique précipite le sulfure germaneux GeS rouge.

Par addition d'alcaloïdes à une solution acide de $GeCl^3H$, j'ai [54] pu observer la formation de sels du type $Cl^2Ge, A'.ClH$ (A', alcaloïdes monobasiques), ou $Cl^2Ge, A''.2ClH$ (A'', alcaloïdes bibasiques).

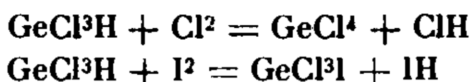
Avec le chlorure de césium, il se forme le composé cristallin $Cl^2Ge.ClCs$, chlorure double de germanium et de césium.

Ces sels sont pratiquement insolubles dans l'eau acidulée par ClH 5 *n*.

Dans le germanochloroforme ainsi que dans ses sels, le germanium conserve sa bivalence électrolytique (valence polaire).

Par addition de chlore ou d'iode au germanochloroforme, il se forme le tétrachlorure ou le chloroiodure de germanium, où le ger-

manium a la valence polaire quatre, comme l'indiquent la précipitation d'hydroxyde germanique blanc par l'ammoniaque ou de sulfure germanique blanc par l'acide sulfhydrique :



$$GeCl^3H + Cl^2 = GeCl^4 + ClH$$
$$GeCl^3H + I^2 = GeCl^3I + IH$$

De telles réactions d'oxydation par les halogènes sont du type classique.

L'hydrogène de $GeCl^3H$ est donc remplaçable suivant les cas par les éléments électropositifs, les alcalins, les alcaloïdes ou par les éléments électronégatifs, les halogènes.

Le germanium conserve dans le premier cas la valence deux, il devient tétravalent dans le second.

La stabilité du chlorure double de germanium et de césium, qui même à la température de fusion dans un courant d'acide chlorhydrique sec, ne libère pas Cl^2Ge pour former $GeCl^3H$, permet d'admettre qu'il y a interpénétration des molécules de Cl^2Ge et ClCs pour former l'anion complexe germano-chlorhydriqne $[\overset{+}{G}e^{II}Cl^3]^-$, de valence électrolytique un, où le germanium constituant le noyau central est tricoordonné et polairement bivalent.

Les combinaisons de Cl^2Ge avec les chlorhydrates d'alcaloïdes doivent admettre une constitution analogue :



$$[\overset{+}{G}e^{II}Cl^3]^- \; {}^+[A'.H] \qquad \text{et} \qquad [\overset{+}{G}e^{II}Cl^4]^{--} \; [A''.2H]$$

dans lesquels [A'.H] et [A''.2H] jouent le même rôle que le radical ammonium $NH^3.H$ ou le radical pyridinium $C^6H^5N.H$.

Les anions ont la valence électrolytique un lorsque les alcaloïdes sont monobasiques, et deux si les alcaloïdes sont bibasiques. Le germanium est polairement bivalent dans les deux cas; mais il est dans l'un tricoordonné, et tétracoordonné dans l'autre.

Ces formules représentent bien les propriétés chimiques de ces corps.

Le chlorure stanneux Cl^2Sn et le chlorure de plomb Cl^2Pb donnent des composés du même type, on connaît : $Cl^3Sn.ClCs$ et $Cl^2Pb.ClCs$, qui sont actuellement formulés :



$$[SnCl^3]Cs \qquad \text{et} \qquad [PbCl^3]Cs$$

Considérons maintenant quelques analogies rapprochant le germanochloroforme du chloroforme.

Le chloroforme comme le germanochloroforme est doué de propriétés réductrices. En milieu acide, il réduit $Cr^2O^7K^2$ et MnO^4K.

Par addition de soude concentrée sur le chloroforme on obtient du formiate de sodium.



$$CCl^3H + 4HONa = 3ClNa + H.CO^2Na + 2H^2O$$

De même la soude réagit sur le germanochloroforme, c'est-à-dire sur le chlorhydrate de chlorure germaneux, pour donner conformément aux idées classiques de la chimie minérale le sel de sodium de l'hydroxyde germaneux $Ge{<}^{OH}_{OH}$, que les auteurs s'ac-

cordent à considérer comme de l'acide germanoformique H.GeOOH ; mais auquel convient la formule coordinative $\left[\mathrm{Ge^{II}}{<}^{\mathrm{O}}_{\mathrm{OH}}\right]^{-}\mathrm{H}^{+}$.



$$GeCl^3H + 4HONa = 3ClNa + H.GeO^2Na + 2H^2O$$

Les acides formiques et germanoformiques déshydratés par l'acide sulfurique, conduisent aux oxydes anhydres correspondants CO et GeO, lesquels présentent une même inertie chimique vis-à-vis soit de l'eau, soit des bases.

Les faits qui viennent d'être exposés montrent que les acides formiques et germanoformiques se comportent constamment de même chimiquement. En d'autres termes leurs rapports d'homologie sont des plus étroits.

Il est intéressant maintenant de rapprocher l'hydrolyse du chloroforme de celle du germanochloroforme.

On sait que l'eau à la température de 225° réagit sur le chloroforme suivant l'équation (G. André [55]) :



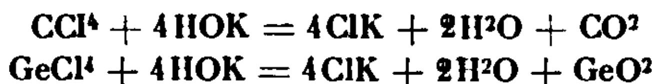
$$2CCl^3H + 3H^2O = CO + H.CO^2H + 6ClH$$

et que le germanochloroforme à la température ordinaire donne une réaction semblable :



$$2GeCl^3H + 3H^2O = GeO + H.GeO^2H + 6ClH$$

Les rapports d'homologie que présentent les composés germaniques et carboniques sont tout aussi étroits. C'est ainsi que l'action de la potasse sur le tétrachlorure de germanium est la même que sur ie tétrachlorure de carbone :



$$CCl^4 + 4HOK = 4ClK + 2H^2O + CO^2$$
$$GeCl^4 + 4HOK = 4ClK + 2H^2O + GeO^2$$

Un excès de potasse donne respectivement CO^3K^2 et GeO^3K^2. Il est à noter que le chloroforme et le germanochloroforme d'une part, le tétachlorure de carbone et le tétachlorure de germanium d'autre part, traités par l'eau ou par les alcalis, conduisent dans le premier cas aux protoxydes et aux composés formiques, et dans le second aux bioxydes.

L'analogie des caractères tant physiques que chimiques du chloroforme et du germanochloroforme a conduit à attribuer à ces deux composés la même composition.

Tous les raisonnements valables pour le chloroforme le sont aussi pour le germanochloroforme, et tous les auteurs sont d'accord sur ce point.

Inversement tous les raisonnements valables pour le germanochloroforme doivent l'être pour le chloroforme.

Or nous avons vu que, dans le germanochloroforme, le germanium présente une incontestable bivalence polaire, et qu'il doit être considéré comme un complexe de chlorure germaneux et d'acide chlorhydrique. Si cette manière de voir est légitime dans le cas du germanium, elle doit l'être dans le cas du carbone.

Le fait que le chlorure carboneux CCl^2 est inconnu à l'état libre, n'infirme pas qu'il ne puisse exister dans un complexe. C'est un fait connu que les sels complexes sont généralement stables même si l'un de leurs constituants est instable. D'autre part, on connaît l'oxyde CO où la divalence du carbone n'est pas douteuse. On sait, par ailleurs, que les radicaux libres ne sont stables que lorsque l'atome central est associé à certains atomes, ou groupes d'atomes. Le chlore est sans doute trop électronégatif pour que CCl^2 puisse exister à l'état libre.

Il est donc légitime de conclure que le chloroforme (*) est un complexe dans lequel le carbone est bipolaire et tricoordonné et auquel il est permis d'attribuer la formule $[\overset{+}{C}{}^{II}Cl^3]^-H^+$.

Bibliographie.

[1] Hull, *Phys. Rev.* [2], 1922, t. **20**, p. 113.
[2] Pease, *J. Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 1497.
[3] Bijl et Kolkmejer, *Chem. Weekbl.*, 1918, t. **15**, p. 1264.
[4] Bijl et Kolkmejer, *Proc. Acad. Amsterdam*, 1919, t. **21**, p. 405-494.
[5] Kolkmejer, *Proc. Acad. Amsterdam*, 1922, t. **25**, p. 125.
[6] Kolkmejer, *Versl. Akad. Amsterdam*, 1922, t. **31**, p. 155.
[7] P. E. Ewald et C. Hermann, *Struktarbericht*, 1913-1926, p. 21.
[8] J. Bardet et A. Tchakirian, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 637.
[9] J. H. Müller et N. H. Smith, 1922, *J. Am. chem. Soc.*, t. **44**, p. 1909.
[10] Voegelin, *Z. anorg. chem.*, 1902, t. **30**, p. 325.
[11] Anderson, *J. Am. chem. Soc.*, 1924, t. **36**, p. 882.
[12] Paneth et Smidt Hebbel, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, *B.* p. 2615.
[13] Paneth et Mathies, *D. ch. G.*, 1912, t. **55**, *B.*, p. 785.
[14] Paneth et Haken Rabinovitsch, *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, *B.*, p. 1891.
[15] Paneth et Haken Rabinovitsch, *D. ch. G.*, 1925, t. **58**, *B.*, p. 271.
[16] Schenk et Imker, *D. ch. G.*, 1925, t. **58**, *B.*, p. 271.
[17] Schenk et Imker, *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 1922, t. **41**, p. 569.
[18] Dennis, Corey et Moore, *J. Am. chem Soc.*, 1924, t. **46**, p. 657.
[19] Dennis et N. A Skow, *J. Am. chem. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 2369.
[20] E. J. Weeks. *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 1926, t. **45**, p. 201.
[21] J. M. Van Bemmelen, 1887, *Rec. Trav. chim.*, t. **6**, p. 207.
[22] R. Schwarz, *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 2477.
[23] A. Tchakirian, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 229.
[24] R. Schwarz et Ernst Huf, *Z. anorg. Chem.*, 1931, t. **203**, p. 188.
[25] W. Pugh, *J. chem. Soc.*, 1926, t. **129**, p. 2828.
[26] J. H. Müller, *J. Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 2493.
[27] Winkler, *J. prakt. chem.*, 1886, t. **34**, p. 213.

* Il y a lieu de rappeler que L. Cambi, en 1911 (*Atti. Accad. Lincei*, t. 20, p. 433) a déjà postulé la bivalence du carbone dans le chloroforme en s'appuyant sur la formation d'acide formique par hydrolyse de ce composé.

[28] W. A. Roth et O. Schwarz, *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 338.
[29] W. Pugh, *J. chem. Soc.*, 1929, p. 2000.
[30] J. H. Müller et C. E. Gulezian, *J. Am. chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 2029.
[31] R. Schwarz et H. Giese, *D. ch. G.*, 1930, t. **63**, p. 778.
[32] John H. Muller, *J. Am. chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 2549.
[33] Krüss et Nilson, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 1696.
[34] John H. Muller, *Am. philos. Soc.*, 1926, t. **65**, p. 44.
[35] J. Bardet et A. Tchakirian, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 914.
[36] Grosscup, *J. Am. chem. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 124.
[37] Bruckl, *Monatsh.*, 1930, t. **56**, p. 179.
[38] Winkler, *J. prakt chem.*, 1887, t, **144**, p. 177.
[39] D. L. Tabern, W. R. Orndorff et L. M. Dennis, *J. Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 2039.
[40] L. M. Dennis et F. E. Hance, *J. Phys. chem.*, 1926, t. **30**, p. 1055.
[41] Gilbert T. Morgan et Harry Keit Drew, *J. chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 1760.
[42] C. A. Kraus et C. L. Brown, *J. Am. chem. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 3690.
[43] C. A. Kraus et Lawrence S. Foster, *J. Am. chem. Soc.*, 1927, t. **49**, p. 457.
[44] W. R. Orndorff et Tabern, *J. Am. chem. Soc.*, 1927, t. **49**, p. 2512.
[45] Robert Schwarz et Michel Lewinsohn, *D. ch. G.*, 1931, t. **64**, p. 2352.
[46] Cikritova et K. Sandera, *Chem. Listy*, 1925, t. **19**, p. 182.
[47] G. Mellon et F. R. Swin, *Ind. and Eng. chem.*, 1927, t. **19**, p. 1354.
[48] Winkler, *J. prakt. chem.*, 1886, t. **142**, p. 177.
[49] Winkler, *J. prakt. chem.*, 1887, t. **144**, p. 177.
[50] Laubengayer et Tabern, *J. physik. chem.*, 1926, t. **30**, p. 1049.
[51] Laubengayer et Corey, *J. physik. chem.*. 1926, t. **30**, p. 1043.
[52] Brewer, *J. phys. chem.*, 1927, t. **29**, p. 1817.
[53] L. Dennis, R. Orndorff et L. Tabern, *J. phys. chem.*, t. **30**.
[54] A. Tchakirian, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 233.
[55] G. André, *C. R.*, 1886, t. **102**, p. 553.

N° 74. — Remarques relatives aux valences et coordinences du carbone; par G. URBAIN *.

(8.4.1932.)

D'une part, le développement de la théorie électrochimique et de la coordination des molécules complexes, d'après A. Werner, d'autre part, l'isolement récent de nombreux radicaux organiques où la valence du carbone apparaît comme aberrante, enfin la multiplicité des transpositions moléculaires signalées depuis une quinzaine d'années imposent quelques amendements au système,

* Cette note a fait l'objet d'une communication verbale à la Séance du 8 avril 1932.

aujourd'hui classique, qui a permis l'épanouissement actuel, et si remarquable, de la Chimie organique.

Le plus important de ces principes, celui qui règle l'*enchaînement des atomes de carbone*, formant le squelette des molécules organiques, n'a jamais reçu d'atteinte. Il apparaît comme rigoureux. Ce sont donc ceux de moindre valeur qui doivent être assouplis pour se plier aux exigences des progrès récents dont la chimie s'est enrichie dans son double domaine expérimental et théorique :

Principe des liaisons atomiques, d'après lequel tout atome, dans une molécule, doit nécessairement être lié à quelque autre atome.

Principe de la tétravalence du carbone, ou principe de Kékulé, d'après lequel tout atome de carbone admettrait nécessairement 4 liaisons.

Principe de la conservation des structures, d'après lequel tout dérivé d'un composé résulterait d'une substitution réelle ou virtuelle ne portant aucune atteinte à l'architecture primitive.

Principe de la scission des molécules d'addition qui impose à toute molécule d'addition de se scinder pour se fixer sur une autre molécule.

Les phénomènes d'ionisation, dont la réalité ne fait plus de doute aujourd'hui, n'imposent aux ions d'une molécule saline aucune liaison, puisque ces ions sont indépendants, non seulement en solution dans un solvant doué d'une grande constante diélectrique, mais même dans l'état solide (Bragg). Ces phénomènes sont relativement rares en chimie organique où dominent les composés non-électrolytes. Ils n'en existent pas moins, ce qui restreint la généralité du principe des liaisons atomiques.

Le principe de Kékulé, dont la valeur pratique est si considérable que chacun s'y réfère pour apprécier la légitimité d'une formule en chimie organique, a dû restreindre sa généralité depuis que de nombreux radicaux ont été isolés, où le carbone se révèle, sans conteste possible, di ou trivalent. Et déjà on admet volontiers la divalence du carbone dans les isocyanures.

Depuis longtemps, le principe de la conservation des structures n'est plus admis que dans les exposés élémentaires. Au sujet des transpositions, on ne peut même plus évoquer les réactions brutales qui servaient autrefois de justification aux changements des architectures moléculaires. Elles sont devenues régulières depuis qu'on s'efforce de les systématiser.

Le principe de la scission des molécules d'addition apparaît comme une nécessité qu'impose le principe de Kékulé. L'ouverture d'une liaison multiple en est souvent le corollaire. Il est clair que si, par principe, le carbone organique n'était pas nécessairement tétravalent, l'azote tri ou pentavalent, l'oxygène di ou tétravalent, etc..., bien des liaisons multiples, dont les positions sont parfois si embarrassantes, seraient considérées comme superflues. Ce principe vaut donc ce que vaut lui-même le principe de Kékulé.

Les organiciens ont toujours respecté le principe de la scission des molécules d'addition depuis qu'il a été proposé. Il est probable que, dans la majorité des cas, leurs raisons sont excellentes. La question est de savoir si, abstraction faite de considérations d'ordre

pratique dont la valeur serait contestable, il a la généralité qu'on lui prête. L'étude *des complexes* de la Chimie minérale n'a pas permis d'adopter complètement ce principe, puisque des molécules d'addition comme l'eau, l'ammoniac, et bien d'autres, tant minérales *qu'organiques*, ne peuvent, dans ces complexes, être considérées comme scindées. Ces molécules d'addition y apparaissent comme conservant leur intégrité pour former des oxoniums avec un oxygène tricoordonné, c'est-à-dire trivalent, au sens organicien du terme, des ammoniums avec un azote tétracoordonné, c'est-à-dire tétravalent, etc.

Ces manières de voir ont été légitimées par des faits ressortissant à la stéréochimie optique.

Il est difficile de croire que les atomes contenus dans les molécules organiques admettent nécessairement des valences qu'ils ne sont pas obligé d'avoir dans les corps minéraux ; et il est possible que les distinctions faites à cet égard soient, dans l'un et l'autre cas, plus ou moins illusoires. Cela posé, étant donné que les principes du système des valences organiciennes apparaissent comme légitimement applicables à un certain nombre de composés minéraux, il devient admissible, réciproquement, que les principes du système des valences coordinatives soient applicables à un certain nombre de composés organiques.

Il ne serait même pas impossible que, dans certains cas, la théorie coordinative appliquée à des composés organiques, rende mieux compte des faits que la théorie organicienne. La recherche de la solution d'un tel problème se heurte à de nombreuses difficultés, alors que, dans son ensemble, la théorie organicienne présente une valeur reconnue et que, dans l'immense majorité des cas, les constitutions auxquelles elle conduit peuvent être confirmées. D'autre part, le problème posé impose de faire table rase d'habitudes d'esprit aujourd'hui invétérées; et c'est là, sans doute, ce qui s'oppose le plus à faire de la théorie organicienne et de la théorie coordinative une seule synthèse dominant à la fois la chimie minérale et la chimie organique, c'est-à-dire la chimie tout entière. Cependant, parce que l'unité de la chimie l'exige, on doit souhaiter que cette fusion se réalise.

Ce sont les résultats d'un modeste effort dans ce sens que je présente dans cette note. J'y applique à l'acide formique et au chloroforme les principes de la théorie coordinative, et j'ai prié d'autre part M. Tchakirian (*) d'appliquer aux composés du germanium ceux de la méthode comparative qui permet de rapprocher ou d'éloigner les uns des autres les divers éléments chimiques, méthode à laquelle la chimie a dû, dans le passé, ses meilleurs progrès. L'application de ces principes m'a conduit, dans quelques cas, à des constitutions qui paraissent rendre mieux compte des faits que les constitutions admises.

D'autre part, j'ai pu me convaincre que l'ancien dualisme a été, en chimie organique, remplacé de façon trop absolue par un système unitaire qui, cependant, présente l'avantage simplificateur

(*) Voir à ce sujet, A. Tchakirian, ce *Bull.*, p. 846.

de ne pas distinguer entre les valences attribuées au carbone. Or, attribuer normalement à cet élément 4 valences, c'est considérer tous les corps organiques comme dérivant de l'oxyde carbonique. On ne conçoit guère, dans ce système, que certains composés organiques puissent dériver de l'oxyde de carbone en tant que produits d'addition, ce qui, dans l'hypothèse d'une finale *tétracoordinence* du carbone, accorderait à cet élément 2 valences normales seulement, les autres valences devant être alors considérées comme supplémentaires.

Ce qui s'oppose à cette façon de considérer les choses (à laquelle se prête cependant le dualisme contemporain, comme on le verra plus loin), c'est qu'entre les liaisons normales et les liaisons supplémentaires, on a fondé en chimie organique une distinction de fait : les liaisons normales sont solides, alors que les liaisons supplémentaires sont fragiles. Il en résulte que ces dernières ne peuvent jouer, en chimie organique, qu'un rôle subalterne. Les combinaisons qu'elles assurent ont d'abord été appelées moléculaires ; on les appelle volontiers complexes aujourd'hui.

Ces manières de voir traditionnelles paraissent d'abord s'imposer. Malheureusement, dès qu'elles sont confrontées avec les faits, elles apparaissent conventionnelles et sans grande valeur.

En effet, on ne saurait faire de la solidité des liaisons un critère de la nature des valences. Apparemment, celles qui se rompent lors des *transpositions moléculaires* ne sont guère solides. Cesse-t-on de les considérer comme normales pour cette raison ? Ainsi donc, il s'en faut que toutes les valences dites normales assurent des liaisons solides à l'édifice moléculaire.

D'autre part, les valences dites supplémentaires sont-elles toujours nécessairement fragiles? Un coup d'œil jeté sur la chimie des complexes minéraux suffit pour convaincre du contraire. Les valences supplémentaires y assurent des liaisons qui ne sont pas moins solides que les valences principales. Les valences supplémentaires attribuées d'autre part à l'iode, par exemple, dans les dérivés organiques iodosés ne sont-elles pas beaucoup plus robustes que tant de valences du carbone considérées comme normales et qui se rompent sous les influences les plus légères?

Douc la distinction faite résiste mal à l'analyse des faits, et rien ne s'oppose à ce qu'un carbone tétravalent soit considéré, dans certains cas, comme ayant la valence normale 2, et en outre, 1 ou 2 valences supplémentaires plus ou moins robustes.

Il suffirait à cette fin que les composés mis en cause puissent être considérés comme des produits d'addition de l'oxyde de carbone, par exemple, avec quelque molécule entière telle que H^2O ou NH^3. Le carbone y serait alors *divalent*, idée que j'exprimerai pour éviter toute équivoque en disant que sa *valence principale* serait 2 et sa *coordinence* 3 ou 4.

Mais puisque nous sommes amenés à considérer de tels composés comme des complexes de l'oxyde de carbone, il devient probable que la valence fondamentale du carbone restant 2, sa coordinence sera 3, la combinaison étant faite molécule à molécule.

Or, l'oxyde de carbone est un produit constant de la chimie de

l'acide formique, de ses sels, et aussi de la chimie du chloroforme.

A 100°, l'oxyde de carbone se combine, *molécule à molécule*, aux alcalis caustiques pour donner des formiates. Inversement, l'acide formique, traité par les déshydratants, libère de l'oxyde de carbone.

Ces faits, conformément aux définitions, font légitimement des formiates des complexes d'oxyde de carbone et d'hydroxydes alcalins; et, de l'acide formique, un complexe d'oxyde de carbone et d'eau.

D'autre part, le chloroforme traité par les alcalis donne de l'oxyde de carbone et des formiates alcalins.

Il est à remarquer que la réaction classique ne mentionne pas l'oxyde de carbone :



$$CHCl^3 + 4HOK = HCO^2K + 3ClK + 2H^2O$$

En conséquence la formation de l'oxyde de carbone apparaît dans le système organicien comme *irrégulière*.

Cependant une telle formation irrégulière devrait être le fait d'une température trop élevée, et diminuer à mesure que la réaction est réalisée à température plus basse. Or c'est précisément le contraire que l'on observe: plus la température est basse, plus le dégagement d'oxyde de carbone est considérable.

Cette anomalie a été remarquée par Richter qui en donne, dans son traité, l'explication suivante : l'oxyde de carbone provient peut-être du composé intermédiaire CCl^2 formé par l'élimination de ClH sous l'influence des alcalis.

Cela revient à dire que le chloroforme accuse dans cette réaction la constitution d'un chlorhydrate de chlorure carboneux.

Dans ce cas, en effet, la première action de la potasse *doit* être d'éliminer l'acide chlorhydrique associé au chlorure carboneux dont l'existence est admise par Richter. La deuxième action de la potasse *doit* être de former de l'oxyde de carbone.

Quant à la formation de formiate, elle se justifie suffisamment du fait que l'oxyde de carbone se combine avec la potasse, à la condition que la température soit suffisamment élevée.

Dans le cas considéré des deux théories mises en concurrence, n'est-ce pas celle des complexes qui l'emporte?

On peut objecter que le chlorure carboneux CCl^2 est inconnu.

Cette objection conduit à rechercher dans quelle mesure il est légitime d'admettre l'existence d'êtres chimiques inconnus à l'état libre.

L'histoire des radicaux de la chimie organique permet de répondre à la question.

Depuis plus de 60 ans, leur existence virtuelle est admise par les organiciens.

Depuis quelques années l'existence réelle d'un certain nombre d'entre eux est devenue certaine en dépit du dogme qui niait leur droit à l'isolement. De là on peut conclure que l'hypothèse de Richter est suffisamment légitimée.

D'autre part on sait que nombre de composés simples instables acquièrent une stabilité remarquable lorsqu'on les engage dans des combinaisons complexes. Alors que l'argent divalent et le

nickel monovalent, par exemple, n'existent que sous la forme complexe, nul ne songe à nier l'existence virtuelle des composés simples correspondants que stabilise précisément leur présence dans ces composés complexes.

Ainsi dans le chloroforme, comme dans l'acide formique et les formiates, *la valence principale* du carbone serait 2 et ses autres valences seraient *supplémentaires*. Et ce sont des faits d'ordre strictement chimique qui plaident cette cause.

Nous sommes si habitués à considérer comme identiques les valences coutumières du carbone qu'une distinction faite entre elles semblera difficile à admettre. Cependant cette distinction nous a été imposée ici par des faits que la formule classique laisse dans l'ombre et ne peut permettre de prévoir.

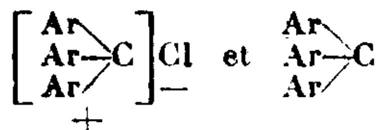
Il est donc loisible de considérer, avec quelque avantage dans certains cas, la tétravalence habituelle du carbone comme une tétracoordinence qui ne présage rien de la valence principale du carbone dans les composés organiques.

Nous remarquerons, d'autre part, que les coordinences se présentent souvent comme plus constantes que les valences fondamentales. C'est à cette régularité que la théorie de Werner doit ses succès. C'est à une régularité du même genre que la théorie de Kékulé a certainement dû les siens; et il apparaît qu'à cet égard la théorie de Werner et celle de Kékulé se confondent, ce qui a son importance pour l'unité si désirable de la science chimique.

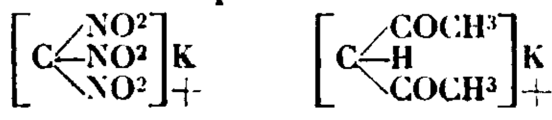
Mais si les coordinences varient souvent moins que les valences principales, on ne saurait postuler qu'un élément quelconque ne puisse admettre qu'une seule coordinence.

Ainsi le carbone, qui est le plus fréquemment tétracoordonné, peut se satisfaire de la tricoordinence puisqu'il est trivalent dans les triarylméthyles (dans les composés simples, valence principale et coordinence se confondent) et même de la dicoordinence comme cela se voit dans l'oxyde de carbone et ses acétals.

D'autre part, une valence aberrante correspond souvent à une coordinence de même valeur.



Cet exemple permet de supposer que la tricoordinence du carbone ne doit pas être une exception. Elle s'impose (par simple application de la théorie des ions), en première analyse, par exemple, dans le cas des sels du nitroforme, dans celui des acétylacétonates et des autres composés similaires :

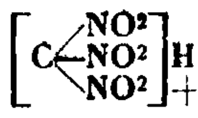


La théorie des ions dont dérive la théorie coordinative donne ainsi une solution simple et déjà admise des phénomènes d'énolisation et des transformations moléculaires qui leur correspondent.

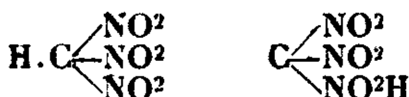
D'ailleurs si pour les sels, qui sont de francs électrolytes, le

problème est facile à résoudre, et il n'en est pas de même pour les acides dont ces sels dérivent, car il y a généralement deux constitutions différentes à envisager pour eux.

La variété du nitroforme qui conduit le courant électrique, admet la constitution coordinative :



Mais pour l'autre variété, deux solutions du problème peuvent être mises en concurence :



La première est la formule classique conforme à la règle de Kékulé.

La règle des séries de Werner conduit à la seconde, car le nitroforme non conducteur doit résulter de la substitution d'une molécule entière NO^2H à un ion NO^2 dissimulé dans l'ion nitroformique, sans que la coordinence de son atome central soit modifiée.

Comment résoudre ce problème sans faire intervenir quelque préférence personnelle, soit pour la règle de Kékulé, soit pour la règle de Werner ?

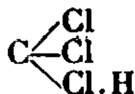
Il y a lieu de recourir ici à la méthode analogique.

Nul ne contestera qu'il faille attribuer au nitroforme non conducteur une constitution analogue à celle du chloroforme, lui-même non conducteur.

Or nous avons vu que le chloroforme pouvait être considéré comme un chlorhydrate de chlorure carboneux.

Cette manière de voir dont nous avons montré, suivant Richter, qu'elle repose directement sur l'expérience, doit se concilier avec le fait que le chloroforme est non-électrolyte.

C'est ce qu'exprime suffisamment la formule :



Si elle est acceptable, la formule analogue attribuée au nitroforme non conducteur doit l'être aussi.

Il ne résulte pas obligatoirement de ces considérations que l'atome d'hydrogène en litige soit lié ou non au carbone. La théorie organicienne des formes tautomères n'est pas plus affirmative, car elle admet les deux hypothèses. Seulement la même idée est appliquée très différemment dans les deux théories.

D'après les organiciens, l'hydrogène de la variété conductrice serait lié à un groupe NO^2, alors que d'après la théorie coordinatrice, ce serait seulement le cas pour la variété non conductrice.

La formule $C \begin{cases} Cl \\ Cl \\ ClH \end{cases}$ cependant — et on peut se rendre à cet argument — explique seule le fait que dans l'action de la potasse,

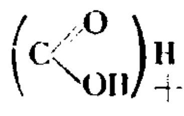
les 3 atomes de chlore ne se comportent pas de même. On voit que l'un des chlores y figure comme dicoordonné. La règle de Werner concorde seule ici avec l'ensemble des faits. Cette règle conduit à la dicoordinence du chlore comme elle conduit à la tricoordinence de l'oxygène et à la tétracoordinence de l'azote.

La facilité avec laquelle le chloroforme donne des combinaisons moléculaires (chloroforme de cristallisation) s'explique ici par la possibilité pour le carbone central de nouvelles valences de coordination. Alors que le chloroforme se présente comme un chlorhydrate de chlorure carboneux, rien n'impose à la molécule dissimulée ClH d'être scindée. Les faits montrent que cette molécule dissimulée joue un rôle privilégié lors de l'attaque du chloroforme par des alcalis, et c'est là un point sur lequel il convenait d'insister.

Ainsi l'ensemble des propriétés connues du chloroforme plaident en faveur d'un carbone divalent et tricoordonné dans sa molécule.

La théorie qui vient d'être envisagée est-elle susceptible d'une certaine généralisation?

Elle s'applique sans difficulté à l'acide formique, dès que l'on considère cet acide comme un complexe d'oxyde de carbone et d'eau, ce que les faits ainsi que nous l'avons vu légitiment :



L'hydroxyle dissimulé figuré dans ce complexe ressortit aux considérations suivantes :

Entre les anhydrides CO et CO^2, les rapports sont ceux d'un anhydride carboneux à un anhydride carbonique.

En effet, d'une part, les bicarbonates par voie humide, sont transformés en formiates par réduction ; et par voie sèche, l'hydrure de potassium réduit l'anhydride carbonique en formiate. D'autre part, les oxydants transforment les formiates en carbonates.

Les formiates et les bicarbonates s'ionisent conformément aux schèmes :



Les deux ions complexes (CO^2H) et (CO^3H) diffèrent par l'aptitude à l'ionisation de l'atome d'hydrogène qu'ils renferment.

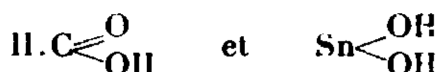
L'ion hydroxycarbonique, hydrolysable et ionisable, est un ion complexe fragile. L'ion formique est un ion complexe parfait dont les constituants sont entièrement dissimulés.

Ces rapports de carboneux à carbonique sont semblables aux rapports de germaneux à germanique, de stanneux à stannique ainsi qu'il ressort des remarques de M. Tchakirian. Les différences sont conformes à ce que l'on sait des variations que l'homologie entre éléments d'une même famille détermine toujours dans un sens fixé.

La méthode comparative nous conduit d'autre part à admettre

que des composés homologues d'une même famille ont des constitutions semblables. Il y a du moins dans le cas présent de grandes probabilités pour qu'il en soit ainsi.

Or les constitutions attribuées à l'acide formique et à l'hydroxyde stanneux, dans le système classique, sont différentes :



C'est que, considéré comme le premier terme de la série des mono-acides, l'acide formique a été formulé en conséquence ; et que l'hydrate stanneux a été plus simplement considéré comme un hydroxyde métallique.

L'analogie des formiates et des stannites n'a pas été prise en considération, non plus que la correspondance de leurs pouvoirs réducteurs.

Il en résulte que, tandis que, dans l'acide formique, le pouvoir réducteur est attribué à l'hydrogène, il est, dans l'hydroxyde stanneux, attribué à l'étain.

Cependant, les propriétés réductrices de l'acide formique paraissent être le seul fait positif évoqué en faveur du caractère aldéhydique accordé à l'acide formique.

D'autre part, le caractère réducteur d'une fonction aldéhydique tient-il plutôt à l'hydrogène qu'au carbone? On ne saurait l'affirmer.

Dans ces conditions, il semble admissible d'accorder au carbone de l'acide formique le caractère réducteur comme, dans l'hydroxyde stanneux, on l'accorde à l'étain. Dès lors, l'atome d'hydrogène en litige ne serait pas plus nécessairement lié au carbone qu'il ne l'est à l'étain dans l'hydroxyde stanneux. Il pourrait aussi bien être lié à l'oxygène, comme nous avons vu qu'il pouvait l'être au chlore dans le chloroforme.

La formule coordinative $\left[\begin{matrix} C = O \\ \searrow OH \end{matrix}\right]H$ est donc acceptable, le carbone ayant été déjà considéré plus haut dans le chloroforme comme divalent et tricoordonné.

Cette divalence semble bien confirmée par le fait que l'hydrolyse en liqueur acide des carbylamines C = N-R, ou de l'acide fulminique CN-OH, détermine la formation d'acide formique. La formule $\left(\begin{matrix} C = O \\ \searrow OH \end{matrix}\right)H$ ne permet pas de considérer l'acide formique comme le premier terme de la série des acides tels que l'acide acétique.

Mais est-il bien légitime de le faire alors que l'acide formique présente des caractères si différents de ceux que les acides du type RCO^2H présentent en commun ?

C'est ainsi qu'il est 12 fois plus conducteur que l'acide acétique (Ostwald) ; qu'il ne donne ni chlorure, ni anhydride d'acide ; et qu'ainsi il ne présente pas les caractères généraux que doivent présenter en commun les divers termes d'une même série organique.

Il est ainsi possible d'admettre que les fonctions acides sont nettement différentes dans l'acide formique et l'acide acétique, et que les formules de ces acides ne doivent pas se correspondre nécessairement.

La théorie coordinative a été faite par Werner pour les métaux de faible électropositivité, et — comme on sait — elle s'applique de façon remarquable aux complexes des métaux qui présentent ce caractère. Dans la famille naturelle C, Si, Ge, Sn, le caractère positif diminue à mesure que les poids atomiques diminuent eux-mêmes. Il parait changer de signe avec le Si et le carbone qui rentrent dans la catégorie des métalloïdes. Nul ne peut plus admettre que la distinction entre métalloïdes et métaux soit rigoureuse. Il n'y a, à cet égard, que des différences de degré, et la distinction ne peut être acceptable que d'un point de vue relatif, si on le considère du seul point de vue chimique.

Si un métal admet deux valences principales comme l'étain, par exemple, le caractère métalloïdique des ions complexes s'accentue pour la valence la plus élevée et le caractère métallique pour la valence la plus faible. Pour un élément comme le carbone, il doit en être de même. C'est parce que le carbone à l'état carboneux reste suffisamment positif que des complexes carboneux doivent plus volontiers se plier aux exigences de la théorie coordinative que des complexes carboniques. C'est ainsi que CCl^4 ne donne pas comme $SnCl^4$ des complexes tels que $\overset{-}{(}SnCl^6\overset{-}{)}\overset{+}{K^2}$.

Conformément à la règle d'Abegg, seuls des métalloïdes de moindre électroaffinité que le chlore semblent pouvoir former des complexes avec des composés carboniques simples. C'est le cas des carbonates $(CO^3)K^2$, complexe de CO^2 et K^2O.

Le but principal de cette note a été de mettre en évidence ces conséquences de la chimie comparée.

La méthode comparative conduit, en effet, à distinguer dans la chimie du carbone deux séries de dérivés complexes correspondant aux oxydes simples CO et CO^2. Dans la première série, la valence principale du carbone doit être 2, sa coordinence peut être 3 dans quelques cas. Cette question des valences principales du carbone l'emporte sur celle de ses coordinences.

Les résultats mentionnés dans cette note montrent que l'extension de la théorie des complexes est acceptable dans le domaine du carbone organique, et qu'elle permet de prévoir certains faits que la théorie classique laisse dans l'ombre.

N° 75. — Sur la teneur inégale en manganèse des feuilles vertes et des feuilles étiolées; par M. Gabriel BERTRAND et Mme M. ROSENBLATT.

(28.4.1932.)

Nous avons déjà fait connaître diverses particularités relatives à la teneur en manganèse des organes foliaires, notamment, les variations de cette teneur en fonction de l'âge et, ce qui revient à

peu près au même, de la position sur la tige ou sur le rameau (1). Nous avons observé, depuis, qu'il y avait aussi une corrélation entre la teneur en métal et l'intensité de la coloration verte des mêmes organes.

Nous avons examiné successivement :

A. — Des feuilles prises sur des individus différents d'une même espèce (ou variété) cultivés les uns en pleine lumière et les autres à l'abri plus ou moins complet de cet agent physique;

B. — Des feuilles prélevées sur un même individu, mais en des endroits distincts au point de vue de la coloration, et

C. — Des parties diversement colorées d'une même espèce atteinte de panachure.

Les feuilles ont toujours été récoltées avec soin et nettoyées minutieusement, de manière à éviter leur souillure par des parcelles terreuses; les dosages de matières sèches, de cendres et de manganèse ont été effectués comme dans nos recherches antérieures.

Le groupe A réunit trois lots de pissenlit (*Taraxacum off. L.*). Le premier, venu spontanément dans le jardin de l'Institut Pasteur, était d'une coloration vert foncé, les deux autres provenaient de cultures maraîchères réalisées avec ou sans le concours de la lumière naturelle. Les individus du lot éclairé étaient d'un assez beau vert, ceux du lot étiolé étaient jaunes, à peine teintés de vert par endroits.

Le groupe B comprend plusieurs espèces et variétés de plantes cultivées comme salades (chicorée frisée, scarole, laitue pommée, romaine, etc.), ou comme légume (chou, céleri). Dans la plupart des cas nous avons comparé les feuilles extérieures de la production maraîchère, de coloration plus ou moins verte, à celles du centre, en général d'un jaune pâle.

Dans le cas du chou, dont nous avons examiné deux échantillons, nous avons une fois traité à part les feuilles extérieures vertes, celles sous-jacentes à peu près jaunes et celles du centre presque blanches. Enfin, de l'endive et de la barbe de capucin nous avons seulement analysé l'ensemble des feuilles, celles-ci étant produites par la culture à l'état complètement étiolé.

Le groupe C est représenté par une variété d'*Aucuba japonica* à feuillage panaché. Nous avons choisi sur plusieurs pieds de cet arbrisseau des feuilles présentant d'assez larges macules jaunes que nous avons isolées au scalpel; en même temps nous avons séparé, des mêmes feuilles ou de feuilles du même âge, des surfaces vertes aussi semblables que possible aux précédentes quant aux dimensions et aux positions de part et d'autre de la nervure principale.

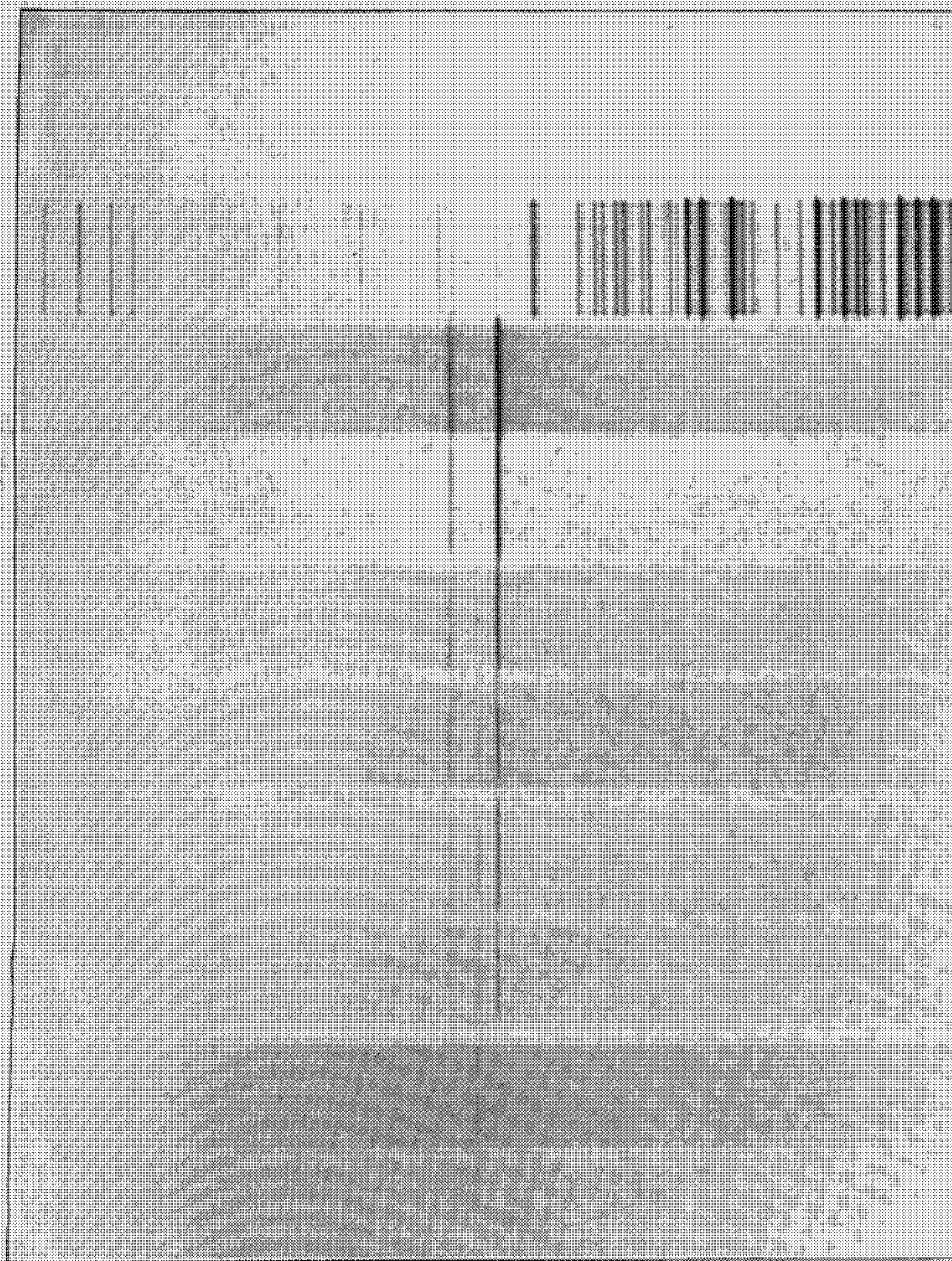
(1) G. Bertrand, *Bull Soc. Chim.* (4), 1921, t. 29, p. 910; *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 31, 1922, p. 125; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1922, t. 31, p. 345.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

Nom de la plante examinée	Manganèse pour cent de		
	Mat. fraiche	Mat. sèche	Cendres
A. *Pissenlit* : Spontané (feuillage vert foncé)........	0,40	2,97	24,03
— Cultivé à la lumière (f. vertes)..........	0,18	1,92	11,46
— — étiolé (f. presque jaunes)........	0,06	1,05	9,83
B. *Chicorée* : Frisée (f. ext. vertes)................	0,48	6,76	31,44
— (f. int. étiolées).................	0,12	1,65	12,64
— Scarole (f. ext. vertes)..................	0,08	1,62	7,48
— — (f. int. étiolées)................	0,06	0,94	6,20
— Endives (étiolées) échant. N° 1..........	0,08	1,87	10,96
— — — — N° 2.........	0,10	1,76	19,25
— Barbe de Capucin (étiolée)............	0,22	3,76	24,42
Laitue : Pommée (f. ext. vertes)................	0,080	2,00	9,50
— — (f. int. étiolées)................	0,044	1,07	8,97
— Romaine (f. ext. vertes)..............	0,040	0,98	8,32
— — (f. int. étiolées)................	0,043	0,84	7,54
Chou : Pommé, N° 1 (f. ext. vertes)................	0,22	2,55	12,90
— — — (f. moy. vert clair).............	0,05	0,75	11,94
— — — (f. centrales étiolées)............	0,04	0,47	4,60
— Pommé, N° 2 (f. ext. vertes)...............	0,27	2,31	27,55
— — — (f. int. étiolées)................	0,15	2,08	20,83
Céléri : Feuilles ext. vertes........................	0,112	1,03	6,54
— — int. étiolées........................	0,080	0,82	5,92
C. *Aucuba japonica* : Feuillage panaché (part. verte)...	0,29	1,15	18,12
— — — (part. étiolée) .	0,27	1,08	15,97

Il ressort nettement de ces résultats que, pour une espèce ou une variété végétale donnée, les feuilles s'enrichissent à la fois en chlorophylle et en manganèse, de sorte que les feuilles vertes sont toujours plus riches en métal que les feuilles étiolées. C'est une relation tout à fait semblable à celle qui a déjà été découverte par l'un de nous avec B. Benzon au sujet du zinc (2), avec Mme Voronca-Spirt au sujet du titane (3) et, plus récemment, avec Mme G. Lévy au sujet de l'aluminium (4). Cette relation est à retenir au double point de vue de la physiologie végétale et de l'alimentation rationnelle.

(2) G. Bertrand et B. Benzon, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1929, t. **45**, p. 168.
(3) G. Bertrand et Mme Voronca-Spirt, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1929, t. **45**, p. 1044.
(4) G. Bertrand et Mme G. Lévy, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, t. **49**, p. 1417.



Spectre des traces de cœsium.

(1) Spectre du fer. (2) Spectre de 1 mg. de cœsium 4593,2, 4555,3. (3) 1/2 mg. de cœsium. (4) 1/5 mg. de cœsium. (5) 1/10 mg. de cœsium. (6) 1/15 mg. de cœsium. (7) 1/30 mg. de cœsium. (8) 1/60 mg. de cœsium. (9) pyrophosphate de Mg.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 10 JUIN 1932.

Présidence de M. MATIGNON, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont présentés pour être membres de la Société : M. G. ALLARD, agrégé ès sciences physiques, assistant à la Faculté des Sciences, 8, rue Lacépède, à Paris, présenté par MM. G. URBAIN et P. JOB.

M. Jean ISABEY, ingénieur-chimiste I. C. P., 22, rue des Ecoles, à Chatou (Seine-et-Oise), présenté par MM. P. JOB et Cl. DUVAL.

M. Jacques RABATÉ, sous-Directeur du Laboratoire de Physique végétale au Muséum, présenté par MM. BOUGAULT et FABRE.

La Société a reçu des plis cachetés de la Compagnie de Béthune, à Bully-les-Mines (déposé le 6 juin sous le n° 585), de M. BARANGER, à Versailles (reçu le 6 juin ; inscrit sous le n° 586), de M. FOUCHÉ, à Houdan, n° 587 et de MM. E. ANDRÉ et C. VERNIER (pli n° 588).

M. le PRÉSIDENT annonce la mort de M. M. BOURGUEL, en ces termes :

Cette année, la mort frappe à coups redoublés dans les rangs de la Société chimique. Après Marc BRIDEL, MAILHE, FAILLEBIN, BRETEAU, disparus à un âge qui faisait espérer pour chacun d'eux une carrière scientifique encore longue, nous sommes profondément atteints par le décès subit, imprévu, de l'un des plus jeunes, de l'un des plus ardents et des plus féconds dans la recherche et, j'ajouterai, l'un des plus sympathiques de nos membres, Maurice BOURGUEL.

Il avait accepté de venir exposer devant notre Société le rôle de l'effet Raman dans ses rapports avec la Chimie organique; le 27 mai, à la veille d'une opération qui s'imposait, il n'avait pas hésité, nous l'avons appris depuis, à ajourner son entrée à la clinique plutôt que de modifier la date de sa Conférence. Cet acte de courage et de désintéressement pour sa personne caractérise sa haute conscience scientifique et son sens élevé du devoir. Pendant deux heures il capta notre attention par l'intérêt des résultats obtenus quatre années à peine après la découverte du spectre Raman. Nous sommes encore sous l'impression de cette foi, de cette conviction avec laquelle il nous montrait tout ce que la Chimie avait acquis en un si court laps de temps et nous disait tous les espoirs entrevus pour un prochain avenir.

Il nous avait tous convaincus que l'effet Raman apportait dans la science une nouvelle méthode d'investigation d'un pouvoir d'action digne de la plus grande attention. C'est qu'en effet, elle

ne permet pas seulement, à l'aide de données empiriques établies par des expériences préliminaires, de comparer et d'identifier sur le champ les espèces chimiques fournies par la synthèse, mais encore elle nous met, en quelque sorte, en présence de l'édifice architectural réel de la molécule, réalité traduite dans le nombre et la répartition des lignes spectrales.

Il nous avait laissé entrevoir la part déjà importante qu'il avait apportée lui-même dans ce nouveau domaine de la science; la plupart des résultats qu'il a condensés dans sa conférence bourrée de faits n'avaient pas encore fait l'objet de publication. L'excellent physicien qu'il était, avait d'ailleurs perfectionné la technique des observations; il avait fait construire de nouveaux appareils plus dispersifs, permettant de préciser l'étude qualitative du phénomène.

Avec sa puissance de travail, ses qualités d'expérimentateur, il allait prendre une situation prépondérante dans cette voie ouverte par Raman, et devenir avec le temps l'un des jeunes Maîtres de la Chimie française. Ancien Elève de l'Ecole Normale où il était entré en 1913, il fit toute la guerre, et fut atteint en Orient par les fièvres paludéennes; il ne devait jamais s'en remettre. Préoccupé beaucoup plus de ses soucis scientifiques ou professoraux que de sa santé, il meurt à 38 ans, lui aussi victime de la guerre. Fils d'un répétiteur de Lycée, dont il était la juste fierté, il avait deux sœurs, toutes deux dans l'enseignement. Mme Bourguel, ancienne Elève de l'Ecole de Sèvres, est elle-même professeur.

J'adresse à cette famille d'universitaires si cruellement éprouvée l'expression de nos sentiments de douloureuse sympathie.

Bourguel laisse une œuvre importante et une œuvre de qualité, réalisée dans le court espace de huit années.

Elève de M. Lespieau, qui avait pour lui une affection filiale, il fut orienté par son Maître vers l'étude des carbures acétyléniques et particulièrement dans l'étude de ces carbures qu'on appelle les carbures acétyléniques vrais, mais qu'il serait plus heureux de désigner sous le nom de carbures acétyléniques α. La préparation de ces corps est fort délicate: la soude, utilisée pour arracher aux composés halogénés, l'hydrogène et l'halogène dans les proportions d'un hydracide, a une action destructive et polymérisante sur le carbure; l'opération est longue et pénible et d'un mauvais rendement.

Bourguel a trouvé dans l'amidure de sodium à la fois un remplaçant de la soude et un stabilisateur des acétyléniques vrais; le sodium de l'amidure se fixe sur l'hydrogène acétylénique et le dérivé sodé formé est soluble; il en résulte un double avantage: plus grande facilité de la réaction parce qu'elle engendre un composé plus évolué du point de vue énergétique et de même plus grande stabilité du corps obtenu, pour cette même raison. Cette méthode très remarquable lui a rendu facile la préparation d'un grand nombre de carbures nouveaux ou déjà obtenus avant lui mais avec de très faibles rendements.

Il y a plus, dans la préparation d'un carbure acétylénique à triple liaison intérieure, le sodium de l'amidure transforme le composé

dans son isomère α afin de pouvoir se loger dans la molécule. De cette constatation il a tiré une méthode générale, semblable à celle de Würtz, pour réaliser la série des carbures acétyléniques α avec un nombre de carbones progressivement croissant. Bourguel, comme exemple, a préparé ainsi 5 carbures homologues voisins.

Un deuxième ensemble de recherches est d'une importance au moins égale.

La fixation d'une molécule d'hydrogène sur une triple liaison entraîne la formation d'un composé éthylénique susceptible d'exister sous les deux formes cis et trans. On avait l'intuition que le composé obtenu était sans doute le corps trans, alors qu'*a priori*, l'édifice cis devrait apparaître le premier. Bourguel a pensé que les méthodes d'hydrogénation employées étaient trop brutales et qu'à l'aide de réactifs plus doux, il obtiendrait le corps cis ; il a trouvé dans le platine colloïdal l'agent d'hydrogénation qui l'a conduit à vérifier son idée directrice. Avec ses collaborateurs, Mlle Gredy, MM. Yvon et Rimbaud, il a développé les conséquences de cette découverte et édifié un des chapitres intéressants concernant la synthèse de ces isomères. Qu'il me suffise de dire qu'il a trouvé une vérification remarquable de toutes ses idées dans la variation des points d'ébullition de ses séries d'isomères ; tous ceux qu'il considérait comme cis ont donné des points d'ébullition venant se ranger sur une même droite, alors que les trans forment une seconde droite parallèle à la première.

Enfin, tous ses récents travaux sont consacrés à l'effet Raman dont il avait commencé l'étude avec M. Lespieau. Se limitant d'abord à l'examen des carbures éthyléniques, il montre que le groupement fonctionnel est lié à la présence de certaines raies à peu près fixes, et que leurs petits déplacements sont sous la dépendance des substitutions voisines ; par suite la connaissance de ces petits déplacements fournit les renseignements les plus précieux sur la structure des composés organiques.

Telle est, rapidement résumée, la contribution apportée par Bourguel à notre science ; j'avoue qu'en parcourant ses mémoires, que je connaissais mal, mon admiration pour le jeune savant allait sans cesse croissant en même temps qu'augmentaient mes regrets. Sa vie fût courte, il l'a pleinement remplie ; il a tracé dans la Science quelques sillons profonds grâce auxquels son nom ne sera pas oublié.

Carbonates et hydrocarbonates de magnésium.

Mme L. Walter Lévy a étudié la décomposition du carbonate de magnésium trihydraté en tubes scellés à 100°. Les phases solides obtenues ont été analysées, puis soumises à un examen par les rayons X.

Cette décomposition se produit en 3 stades : légère déshydratation, formation d'hydromagnésite, transformation de l'hydromagnésite en giobertite.

L'étude de la composition chimique du résidu solide sous pressions de gaz carbonique et durées variables montre que l'hydroma-

gnésite est bien un composé défini répondant à la formule $4\,CO^2\,5\,MgO\,5\,H^2O$.

Absorption dans l'ultra-violet et réactivité chimique.

Mme Ramart et M. Papadakis ont fait une étude comparative de l'absorption et du comportement chimique des cinq premiers termes de plusieurs séries de combinaisons pouvant être représentées par la formule $C^6H^5(CH^2)^n.R$. Dans cette formule R représente le radical

$$\begin{array}{l}-CH.COOH\\ \quad | \\ \ CH^2.COOH\end{array}$$

ou l'un de ses dérivés : éther, imide, anhydride.

En ce qui regarde l'absorption il a été constaté :

1° Lorsque n est égal à zéro, C^6H^5 et R exercent une influence mutuelle très notable qui se traduit par une modification de la couleur qu'ils introduiraient séparément dans un carbure saturé. Cette influence mutuelle diminue très rapidement à mesure que n prend des valeurs croissantes. Déjà relativement faible lorsque n est égal à l'unité, elle est pratiquement nulle pour les homologues supérieurs ;

2° L'acide phénylsuccinique, son éther neutre et ses éthers acides ont une absorption faiblement, mais nettement différente.

A ces variations dans les propriétés optiques correspondent des différences dans le comportement chimique :

a) Les propriétés des deux carboxyles de l'acide phénylsuccinique, celles des fonctions éthers-sels sont différentes.

b) Si l'on compare les propriétés des termes homologues de chacune des séries étudiées, on constate des différences très notables pour les deux premiers termes ($n=0$ et $n=1$) et, par la suite, tous les homologues du terme pour lequel n est égal à deux, et qui ont même absorption, ont aussi les mêmes propriétés.

En collaboration avec M. Hoch, Mme Ramart a étudié l'absorption et certaines propriétés chimiques des séries de composés $C^6H^5.O.(CH^2)^n.COOH$ et $C^6H^5.O.(CH^2)^n.O.C^6H^5$.

Ils ont constaté que le comportement spectral de ces substances diffère de celui des molécules $C^6H^5.(CH^2)^n.COOH$ et $C^6H^5.(CH^2)^n.C^6H^5$. Lorsque les chromophores C^6H^5 et COOH sont liés directement par une chaîne carbonique, leur influence mutuelle se traduit dans l'ensemble par une augmentation de l'absorption. Dans le cas où C^6H^5 est lié au reste de la molécule par un atome d'O, l'influence mutuelle des chromophores se traduit dans l'ensemble par une diminution de l'absorption. A ces différences dans les propriétés optiques correspondent des variations importantes dans certaines de leurs propriétés chimiques.

L'étude des acides mésityléniques $(CH^3)^3.C^6H^2.(CH^2)^n.COOH$ montre que le comportement optique de ces molécules n'est pas le même que celui des acides $C^6H^5.(CH^2)^n.COOH$ et qu'ici encore à ces différences entre les propriétés optiques des deux séries correspondent des différences dans les propriétés chimiques.

Valence et coordinence en chimie organique.

M. CHARONNAT propose d'abandonner la valence de Kékulé et d'adopter en chimie organique les valences positives et négatives de la chimie minérale. Le carbone prend ainsi la valence — 4 dans CH^4, — 2 dans CH^3Cl et CH^3OH, 0 dans CH^2Cl^2 et CH^2O, + 2 dans $CHCl^3$ et HCO^2H, + 4 dans CCl^4 et CO^2, — 3 dans les atomes de carbones éthyléniques et benzéniques, — 2 dans les atomes de carbones acétyléniques. Cette valence variable peut être désignée sous le nom d'ectovalence qui correspond à la fois aux liaisons d'électrovalence et aux liaisons de covalence. Elle peut être définie par les phénomènes d'électrolyse ou par les phénomènes d'oxydo-réduction pour les substances qui échappent aux premiers ; l'ectovalence des atomes de carbone change sous l'action de molécules homopolaires Cl^2, H^2, Cil, O^2, ne change pas sous l'action de molécules hétéropolaires ClH, H^2O, CO^2, NH^3.

La valeur coordinative de l'atome d'oxygène étant 1 et non pas 2 comme l'a supposé M. Urbain, dans l'une des dernières réunions de la Société chimique, la coordinence du carbone n'est pas 6 dans l'ion CO^3, mais 3, comme dans l'ion formique $\left[H.C\begin{smallmatrix}\cdot O\\ \cdot O\end{smallmatrix}\right]$; cette coordinence varie de i à 4.

La nouvelle théorie postule seulement que les lois valables pour tous les atomes qui se combinent sont valables pour le carbone. Elle permet d'appliquer à la chimie organique les modes de représentation de la chimie des complexes minéraux et de mettre en parallèlle des réactions considérées comme disparates ; elle introduit une classification rationnelle des fonctions de la chimie organique ; elle s'adapte à tous les faits déjà acquis dans le domaine de la stéréochimie et s'accorde également avec de nombreux résultats expérimentaux de mesures physiques. Enfin elle paraît apte à servir de base pour expliquer les migrations moléculaires qui se produisent presque toujours sur des atomes de carbone de valence ou de coordinence différente.

SÉANCE DU 24 JUIN 1932.

Présidence de M. G. URBAIN.

Le procès-verbal de la dernière Séance est mis aux voix et approuvé.

Sont élus membres de la Société : MM. G. ALLARD, Jean ISABEY, Jacques RABATÉ, présentés à la dernière séance.

M. le PRÉSIDENT, sur la demande de l'auteur, ouvre le pli cacheté n° 476 déposé par M. Emile André le 17 août 1927 et dont le contenu est reproduit ci-dessous :

Sur une méthode nouvelle de séparation des glycérides : la diffusion fractionnée. Application à l'étude de l'huile de ricin.

Les méthodes dont on dispose pour isoler les glycérides des mélanges complexes que sont les corps gras sont peu nombreuses et peu efficaces. Cet important problème d'analyse immédiate n'a reçu jusqu'ici qu'une solution partielle strictement limitée à l'extraction de certains glycérides solides, que leur point de fusion élevé permet de séparer facilement des glycérides liquides qui les accompagnent. On les soumet ensuite à de nombreuses cristallisations pour arriver, lentement et péniblement, à obtenir des composés dont la pureté reste toujours incertaine.

Dans quelques cas, assez rares, la nature nous offre des matières premières dont on peut extraire, avec un peu moins de difficultés, certains triglycérides tels que la trilaurine, la trimyristine et la tripalmitine.

Par contre, nous sommes à peu près impuissants lorsqu'il s'agit de séparer les uns des autres des glycérides liquides. La distillation fractionnée, même sous très basse pression, est, en pareil cas, d'une application excessivement limitée pour ne pas dire nulle. Les glycérides liquides les plus répandus sont, en effet, des molécules fortement condensées (C^{27}) (*) qui subissent la décomposition pyrogénée longtemps avant d'avoir atteint leur point d'ébullition. Il en résulte que, pour étudier les corps gras, nous sommes presque toujours obligés de les scinder par saponification en composés plus simples et, si nous arrivons à connaître les divers fragments en lesquels ils se décomposent, nous ignorons comment ceux-ci se trouvent associés.

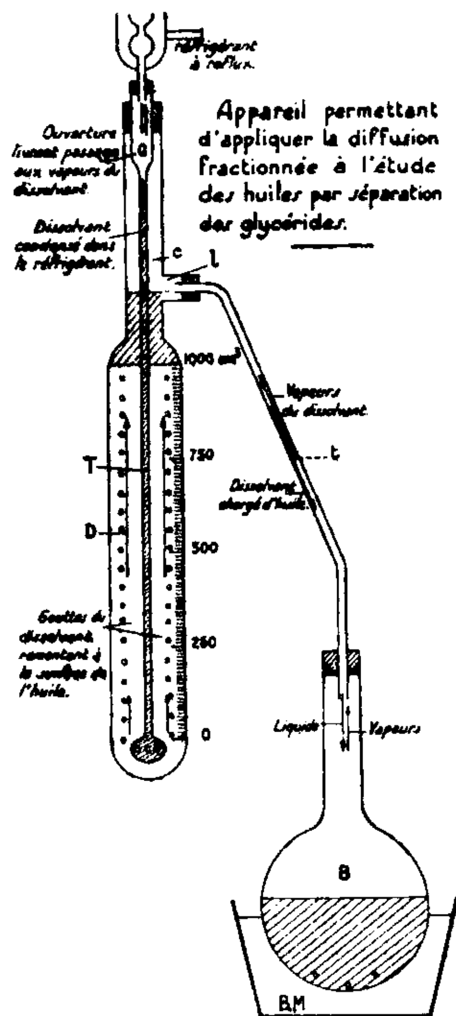
Principe et application de la méthode de diffusion fractionnée.— La méthode que nous proposons sous le nom de *diffusion fractionnée* repose sur la solubilité différente des glycérides dans les solvants organiques où ils sont peu solubles. Si, par exemple, on agite avec de l'alcool méthylique ou de l'alcool éthylique (1), de l'huile d'olive, d'arachide, de sésame, d'œillette, etc., etc., on extrait de ces divers mélanges de glycérides une fraction que l'on peut récupérer ensuite par distillation du dissolvant. En renouvelant cette opération un nombre suffisant de fois avec le même alcool, on arrivera à « dissoudre » entièrement une certaine quantité d'huile et l'on constatera qu'il existe entre les fractions des différences qui proviennent de la solubilité plus ou moins grande des constituants du mélange initial. On pourra réunir les fractions qui se ressemblent le plus pour les soumettre à leur tour au même traitement et, en continuant de la sorte pendant assez longtemps, on prévoit qu'il serait possible d'arriver à séparer un à un tous les glycérides présents.

(*) *Note de l'auteur :* Le nombre 27 porté sur le manuscrit du pli cacheté doit être remplacé par 57.

(1) Ou même de l'acide acétique; on peut d'ailleurs faire choix de tout solvant approprié au but à atteindre : alcools propylique, butylique, amylique, etc.

Dans le cas de l'huile de ricin, qui est très soluble dans les alcools méthylique et éthylique, on emploiera l'éther de pétrole qui la dissout peu.

Cette méthode, très longue et très laborieuse, serait inapplicable dans la pratique si nous ne disposions d'aucun moyen permettant



de simplifier les opérations. Heureusement il existe des appareils de laboratoire imaginés pour épuiser méthodiquement un liquide par un autre qui ne lui est pas miscible (2).

Nous avons fait construire une éprouvette graduée munie d'un long col portant une tubulure latérale, nous l'appelons *diffuseur* parce qu'elle est adaptée à l'épuisement progressif d'une huile par un solvant plus léger qu'elle et non miscible. L'appareil complet, avec ses accessoires, ballon et réfrigérant est figuré dans le croquis annexé à la présente Note. Son fonctionnement, qui nous donne entière satisfaction, est très facile à comprendre :

(2) Voir Weyl : Les méthodes de la Chimie organique, traduction Cornubert, la publication annuelle des Etablissements Poulenc : Les Nouveautés chimiques, et Fayolle et Lormand, *Chimie et Industrie*, vol. 8, n° 2, août 1912, p. 273 et 274.

L'huile, préalablement saturée du dissolvant, est placée dans l'éprouvette graduée D (Diffuseur) ; on verse dans le ballon B une certaine quantité du liquide d'épuisement et on le relie au moyen du tube *t* à la tubulure latérale *l* que porte, vers le 1/4 de sa hauteur, le col allongé *c* du diffuseur. Au centre de celui-ci on place un tube vertical dirigé suivant son axe et se terminant, en bas par une petite sphère creuse percée de quatre petits trous alignés dans son plan équatorial, en haut par une portion de tube de diamètre plus large percée d'une ouverture O destinée à livrer passage aux vapeurs du dissolvant. Ce tube est monté dans le bouchon qui ferme le goulot du diffuseur ; on s'arrange dans le montage pour que l'ouverture O se trouve placée un peu au dessous du bouchon ; il suffit ensuite de fixer un réfrigérant à reflux dans l'extrémité supérieure de ce tube, qui fait saillie hors du bouchon obturant le goulot, pour que l'appareil soit prêt à fonctionner. Les vapeurs du dissolvant partent du ballon, pénètrent dans le diffuseur par la tubulure latérale du goulot, passent par l'ouverture O du tube central et vont se condenser dans le réfrigérant. Le liquide de condensation s'écoule dans le tube T qui le conduit en bas du diffuseur où il s'échappe sous forme de gouttes par les quatre petites ouvertures de la sphère terminale. Ces gouttes, dont la densité est faible, remontent jusqu'à la partie supérieure en traversant et brassant l'huile et, pendant cette ascension, elles en dissolvent les parties les plus solubles. Le dissolvant chargé des substances dissoutes s'écoule finalement dans le ballon B par la tubulure *l* qui sert de trop-plein. En chauffant le bain-marie, dans lequel est placé le ballon, avec une résistance électrique convenablement choisie, l'appareil fonctionne presque sans surveillance. On peut facilement suivre la marche d'une opération en lisant de temps en temps le niveau occupé par l'huile sur la graduation du diffuseur. Chaque fois que l'on juge que la quantité dissoute est suffisante, on arrête le chauffage, on verse le liquide du ballon dans un flacon préparé à l'avance pour le recevoir, on le remplace par une nouvelle quantité de dissolvant et on remet l'appareil en marche.

L'expérience nous a montré qu'il n'y a pas intérêt à faire plus de cinq à six fractions; naturellement, il est inutile de faire dissoudre la dernière de celles-ci dans le dissolvant, on la retire du diffuseur en démontant l'appareil.

Application à l'étude de l'huile de ricin. — On mélange d'abord l'huile à fractionner avec de l'éther de pétrole dont elle dissout un peu plus des 7/10 de son volume et l'on introduit un litre de ce mélange dans le diffuseur. On verse environ 500 cm³ d'éther de pétrole dans le ballon, on vérifie soigneusement les joints et l'on met l'appareil en marche. Si le chauffage est bien réglé, aucun engorgement ne se produit dans le tube *t*, où le solvant chargé d'huile et les vapeurs circulent en sens inverse sans se gêner. Il faut de 2 à 3 jours pour dissoudre les 4/5 du liquide huileux. Nous avons recueilli successivement quatre fractions, la cinquième était constituée par le produit resté dans le diffuseur.

On trouvera dans le tableau ci-dessous les principaux caractères

physiques et chimiques : 1° de l'huile initiale; 2° des cinq fractions en lesquelles nous l'avons scindée.

Huiles	Proportion 0/0	Densité à + 15°	Indice d'iode (Hanus)	Indice de saponification	Indice d'acétyle (E. André)	Pouvoir rotatoire α_D
primitive	—	0,9635	87,3	173,8	173,2	4°,20′
Fraction 1	14,0 0/0	0,9532	89,8	169,1	98,2*	3°,24′
— 2	17,8 0/0	0,9577	88,5	177,8	—	3°,42′
— 3	18,3 0/0	0,9605	85,7	171,7	154,6	4°,8′
— 4	19,5 0/0	0,9628	84,1	173,9	166,4	4°,36′
— 5	28,5 0/0	0,9675	81,6	176,4	183,8	4°,30′
Perte	1,9 0/0					

Le simple examen de ces données numériques montre tout l'intérêt de la méthode de diffusion fractionnée. Nous comptons préparer une quantité importante de chaque fraction et la soumettre ensuite à un traitement identique à celui qui nous a permis de l'obtenir. Nous notons cependant que la fraction 1 est soluble en toutes proportions dans l'éther de pétrole, et que nous comptons employer l'alcool méthyiique pour en compléter l'étude.

*
* *

Avant nous d'autres chimistes avaient songé à étudier la partie de l'huile de ricin que l'on peut arriver à dissoudre en l'agitant énergiquement avec un excès d'éther de pétrole. Dans une « prise de date » qui figure au procès-verbal de la séance de la Société chimique de France du 15 avril 1910 (section de Lyon) (3), Juillard décrit cette fraction soluble sans fournir de précisions ni sur la proportion qu'il a réussi à en extraire (4), ni sur ses caractères physiques et chimiques; il déclare cependant qu'il la considère comme un principe immédiat nouveau en se contentant d'indiquer qu'elle est soluble en toutes proportions dans l'éther de pétrole et que les acides gras que l'on peut en extraire possèdent aussi cette propriété.

En 1916, Fahrion a étudié, en vue d'en déterminer la composition chimique, la partie de l'huile de ricin qui se dissout dans l'éther de pétrole; il s'est attaché, sans y parvenir, à reconnaître et à isoler l'acide gras qui en élève l'indice d'iode au-dessus de la valeur qu'il devrait avoir si elle ne contenait aucun autre acide non saturé que l'acide oléique et l'acide ricinoléique.

(*) *Note de l'auteur :* Une erreur de transcription nous a fait inscrire 98,2 pour l'indice d'acétyle alors que la valeur réellement trouvée est : 142,0.

(3) JUILLARD, *Bull. Soc. chim.*, 1910, (4), t. 7, p. 501.

(4) L'expérience nous a montré que la proportion d'huile soluble que l'on obtient par la méthode d'agitation, ne dépasse pas 5 0/0.

Indiquons en terminant les applications pratiques auxquelles peuvent donner lieu ces premières recherches. La diffusion fractionnée permet de scinder l'huile de ricin en diverses huiles de viscosité croissante. La fraction 1 est la moins visqueuse, mais elle possède le précieux avantage d'être soluble dans les dérivés du pétrole et notamment dans les huiles minérales. Quant à la fraction 5, nous pouvons annoncer dès maintenant que sa viscosité est très supérieure à celle de l'huile primitive; elle représente une huile de ricin hypervisqueuse pour laquelle on doit prévoir d'intéressantes applications comme huile lubrifiante.

Sur quelques solutions organiques d'iode.

M. M. Châtelet expose les résultats de ses études spectro-photométriques des solutions d'iode dans le benzène, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, le tétrachlorure de carbone, l'acétone. Ce travail a fait l'objet d'une note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1932, t. **194**, p. 1809.

Transformations des sucres en milieu ammoniacal.

M. Jacques Parrod expose un premier groupe de résultats concernant la formation d'imidazols à partir des sucres en milieu ammoniacal, à la température ordinaire. L'intérêt de ce travail, entrepris à la demande de M. Pierre Girard est que la synthèse des protéines (dont l'imidazol est un constituant important), sur laquelle nous savons si peu de choses s'effectue à partir de sucres et d'ammoniac.

L'oxydation de différents sucres (*d*-glucose, *d*-mannose, lévulose, *d*-galactose, *l*-arabinose, *l*-xylose, rhamnose, dioxyacétone) par l'oxyde de cuivre ammoniacal et l'oxygène de l'air à la température ordinaire, conduit à l'acide oxalique, à l'imidazol et en outre à différents dérivés de ce noyau azoté, variables avec le sucre expérimenté. Le méthyl-2-imidazol se forme à partir du rhamnose; l'oxyméthyl-4-imidazol à partir du lévulose et de la dioxyacétone; le *d*-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol se forme à partir du *d*-glucose, du *d*-mannose et du lévulose; le *d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol et l'oxyméthyl-2-*d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol à partir du *d*-galactose.

Les expériences concernant le *d*-mannose et le *d*-galactose ont été faites en commun avec Mlle Yvonne Garreau.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 76. — Condensations des composés furaniques. I. Transformations réciproques de la furfurylidène-acétone avec les autres produits de condensation de l'acétone; par W. W. TSCHELINZEFF et E. K. NIKITIN.

(20.2.1932.)

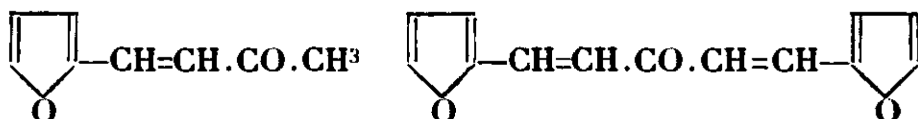
Les recherches présentes ont pour but d'éclaircir la nature des soi-disant « liaisons lidéniques », possédant un caractère particulier parmi les autres composés avec liaisons doubles.

L'expérience montre que sous l'influence des alcalis et des acides les liaisons lidéniques subissent facilement l'hydrolyse et le remplacement de certains restes aldéhydiques par d'autres, ce qui leur donne une signification théorique spéciale.

Comme l'exemple de la condensation des aldéhydes avec l'acétone le montre, les valences lidéniques se classent comme suit : aldéhydes de la série aliphatique, furfurol, puis aldéhydes aromatiques dont le groupe aldéhydique est près du noyau benzoïque. Les aldéhydes aromatiques dont la fonction aldéhydique est placée sur les chaînes latérales se comportent sensiblement comme les aldéhydes aliphatiques.

Les transformations réciproques des composés lidéniques ont pu être étudiées par les auteurs d'après les colorations caractéristiques que les groupements divers des composés lidéniques donnent dans les solutions concentrées des acides minéraux.

Comme il est connu, lors de la condensation du furfurol avec les cétones on obtient des produits compliqués, du type furylidène-cétones de deux sortes :



Cette condensation s'effectue tant en présence des acides, qu'en présence des alcalis, mais avec les alcalis elle se fait plus vite et plus complètement qu'avec les acides.

Cependant il est assez difficile de poursuivre directement la formation de ces produits; mais si l'on utilise pour cela des produits de condensation ultérieurs, qui donnent avec les acides des produits colorés, alors nous avons la possibilité d'observer le cours graduel de cette réaction qui dépend du temps, de la température et de la masse de telle ou telle des substances réagissantes.

De pareils composés colorés dans les conditions indiquées se forment aussi à partir du benzaldéhyde, mais ces substances de caractère benzylé produisent des teintes jaunes, tandis que les

substances de la furylidène-acétone donnent une couleur rouge cerise ou violet rouge.

La structure de ces substances colorées est encore inconnue, mais d'après nos observations nous pouvons dire qu'elles n'apparaissent pas en présence des alcalis, mais en présence des acides, elles ne se forment que dans le cas de concentrations définies de ces derniers. Comme acides on peut prendre l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, et même l'acide nitrique; toutefois dans ce dernier cas, c'est-à-dire avec l'acide nitrique, une oxydation paraît s'effectuer assez vite et la coloration disparaît. Or, avec les acides chlorhydrique et sulfurique les colorations se conservent pendant 2 jours même avec les concentrations très faibles des produits de condensation, avec les fortes concentrations les colorations restent pendant 10-12 jours, mais après elles se décolorent peu à peu et disparaissent finalement.

D'après les observations ces produits colorés de condensation sont instables, même en présence des concentrations d'acides les plus favorables, or dans le cas d'une diminution définie de concentration d'acides, ou bien dans le cas d'une forte élévation, surtout d'acide sulfurique, ces composés se détruisent bientôt par suite de quoi les teintes disparaissent.

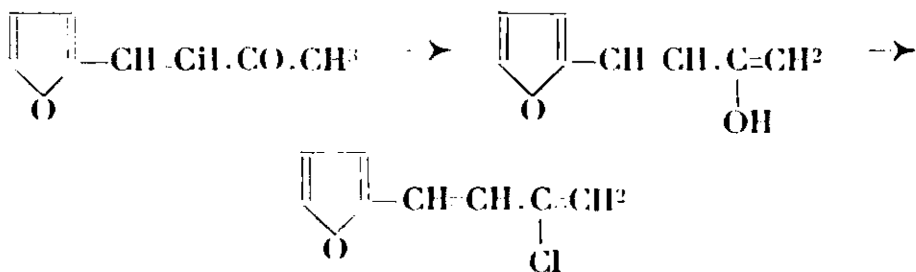
Afin de déterminer quels groupements sont nécessaires dans les molécules pour la formation des produits colorés à côté des recherches avec la furfurylidène-acétone nous avons fait des expériences dans les mêmes conditions avec les produits de même ordre, mais dans un cas avec substitution du groupe-céto, et dans l'autre cas avec éloignement de la liaison non saturée dans la chaîne latérale; pour ces essais nous avons employé la phénylhydrazone de la furylidène-acétone et de la furoïne :



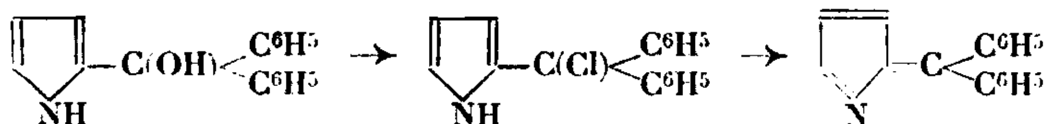
Les expériences ont démontré, que dans ces cas, les produits colorés de condensation ne se forment pas.

En nous basant sur cela nous considérons, que les produits colorés instables de condensation se rapportent aux types de composés de la fuchsine ou du fulvène.

Comme hypothèse nous présumons, qu'au début, il se produit une isomérisation, après quoi suit peut-être la formation d'un cycle avec l'oxygène du furane :



Antérieurement (1) à partir des alcools tertiaires avec le noyau du pyrrol nous avions obtenu un pareil type de composés colorés, mais alors il se formait des composés qui ressemblaient davantage à des substances dérivant de la fuchsine du type :



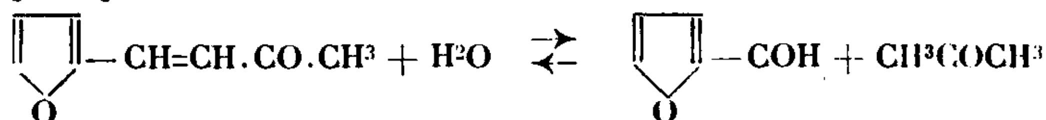
Mais malheureusement il est impossible d'isoler à l'état libre les produits colorés de condensation de la furylidène-acétone par suite de leur instabilité.

Pratiquement il s'est trouvé possible en utilisant ces substances colorées de poursuivre non seulement la vitesse de formation de la furylidène-acétone, mais même les conversions réciproques des susdits produits de condensation de l'acétone avec les divers aldéhydes.

A en juger d'après les donnés, la formation des premiers composés, non encore colorés, du furfurol avec l'acétone ne s'effectue que jusqu'à l'équilibre déterminé et pour que l'acétone puisse le plus complètement réagir il est nécessaire de prendre un excès considérable de furfurol.

En introduisant dans la réaction avec l'acétone plusieurs aldéhydes, on peut observer que le furfurol d'après la force de liaison avec l'acétone occupe une place intermédiaire entre les aldéhydes aliphatiques d'un côté et les benzaldéhydes d'un autre côté.

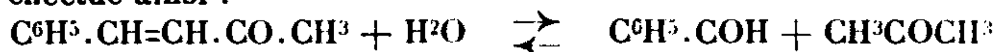
Les essais montrent que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde déplacent le furfurol de son produit de condensation avec l'acétone; nous croyons qu'il y a là un déplacement d'équilibre à côté de la formation des produits incolores de condensation d'aldéhydes aliphatiques avec acétone :

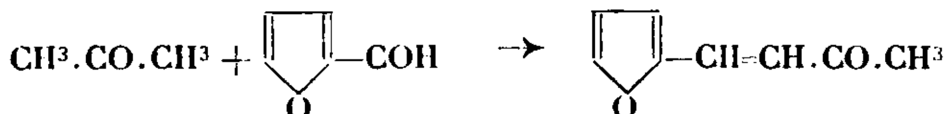




La formation de ces produits de condensation s'effectue avec une énergie extraordinaire, un fort dégagement de chaleur et avec la condensation subséquente des produits aliphatiques de la condensation susdite jusqu'aux substances condensées plus compliquées.

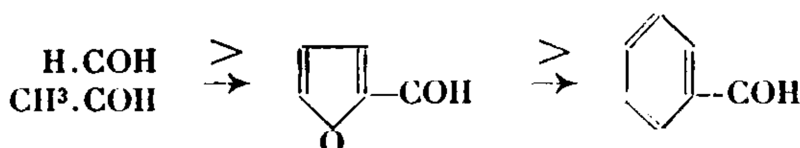
Avec le benzaldéhyde, alors c'est le contraire : le furfurol est plus fort et c'est pourquoi il déplace en ce cas le benzaldéhyde plus faible dans le sens de la force de condensation; la réaction s'effectue ainsi :





(1) « Recherches sur les combinaisons pyrroliques ». Moscou, 1918, Université.

Ces essais de déplacement, dont les données sont indiquées dans la partie expérimentale montrent, que tous les aldéhydes susdits peuvent d'après leur force de condensation avec l'acétone, être disposés dans l'ordre suivant :



En étudiant plus profondément les processus de formation aussi bien de la furylidène-acétone que de ses dérivés, les produits de condensation colorés compliqués, nous avons trouvé, qu'il est possible d'utiliser les composés colorés susdits pour la détermination quantitative de petites quantités d'acétone d'un côté et de petites quantités de furfurol d'autre part.

Partir expérimentale.

Tous les aldéhydes que nous avons étudiés se condensent complètement avec l'acétone en milieu alcalin, mais parmi ceux-ci le furfurol se distingue en ce que, lorsqu'il est en excès, il donne sous l'action subséquente d'acide sulfurique à 40 0/0 une coloration violet rouge, ce que ne donne aucun autre aldéhyde, aromatique ou aliphatique. En l'utilisant on peut parfaitement suivre les déplacements réciproques des aldéhydes de leurs produits de condensation avec l'acétone, lorsqu'on prend comme un des composants le furfurol. En général on peut dire que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde produisent avec l'acétone des produits de condensation incolores, les aldéhydes supérieurs, aliphatiques non saturés forment avec l'acétone des produits se colorant en jaune avec l'acide sulfurique; les aldéhydes aromatiques possédant le groupement aldéhydique près du noyau fournissent en présence de l'acide sulfurique des produits de couleur jaune vert, et seulement un aldéhyde — avec l'anneau furanique — le furfurol donne avec l'acétone lors de la condensation un produit se dissolvant dans l'acide sulfurique avec une coloration violet rouge.

Plusieurs transformations de ces « composés lidéniques » se font à froid, mais elles s'effectuent encore mieux et plus vite par chauffage à 40-50°.

Grâce aux déplacements réciproques de quelques-uns des aldéhydes de ces produits de condensation par les autres, on peut juger de la stabilité relative de ces systèmes condensés et aussi de la tension relative des valences chez les résidus aldéhydiques, ce qui s'exprime par la formule générale R.CH=.

Nous avons étudié quatre groupes de transformations de composés avec les « résidus lidéniques » et nous avons établi parmi eux des séries régulières, que nous décrivons ci-après.

i. — *Transformation de la benzylidène-acétone, vanillidène-acétone et héliotropilidène-acétone en furfarylidène-acétone.*



$$C^6H^5.CH{=}CHCOCH^3,\ C^6H^3(OH)(OCH^3).CH{=}CHCOCH^3$$
$$C^6H^3(O^2 > CH^3)CH{=}CHCOCH^3 \rightarrow C^4H^3O.CH{=}CHCOCH^3$$

Cette transformation s'observe dans les essais des trois groupements suivants : action du furfurol sur les produits de condensation du benzaldéhyde, de la vanilliue et de l'béliotropine avec l'acétone :

1° Lorsqu'on prend le benzaldéhyde, la vanilline ou l'héliotropine et qu'on les condense, eu présence de soude caustique, avec l'acétone, on obtient une solution jaune vert, à partir de laquelle se forme peu à peu un précipité jaune cristallisé des produits de condensation « lidéniques ».

Or, en ajoutant aux substances formées de l'acide sulfurique et un excès de furfurol qui surpasse la quantité moléculaire de l'acétone (calculant, que pour 1 mol./g. soit 58 g. d'acétone il faut 1-2 mol., soit 96-192 g. furfurol), on observe une transformation graduelle de la teinte jaune vert en violet rouge ; selon l'excès du furfurol, cette dernière coloration apparaît tantôt plus vite, tantôt moins vite, mais elle est caractéristique ; à la fin elle a toujours lieu, par suite de quoi dans tous les cas le même maximum de la couleur est atteint.

2° Lorsqu'on prend le benzaldéhyde, la vanilline ou l'héliotropine et qu'on les condense avec l'acétone en présence d'alcalis, si l'on ajoute ensuite de l'acide sulfurique et du furfurol en quantité moindre que celle de l'acétone, en calculant tout dans les relations moléculaires, on observe alors une coloration mixte d'un rouge jaune, qui se produit par superposition de la couleur violet rouge de la furfurylidène-diacétone et de la couleur jaune vert des benzylidène-acétone, vanillidène- ou béiiotropilidène-acétone. Cette coloration mixte reste sans aucune altération, même si on porte à 80°, et se conserve pendant 4 jours au moins.

Mais si dans les premiers moments ou les suivants, on ajoute encore un excès de furfurol, alors la couleur de la solution devient violet rouge franc.

3° Enlin, pour éliminer complètement l'influence de l'acétone libre, nous avons préparé la benzylidène-acétone cristallisée, et l'avons lavée soigneusement par l'eau et par l'alcool, puis séchée. Ayant obtenu un produit pur de point de fusion F. 112°, nous l'avons dissous dans une solution d'acide sulfurique à 40 0/0 et ajouté le furfurol. Après quelque temps lors de chauffage à 40-50°, une coloration violet rouge est apparue, laquelle après 30 min. avait atteint son maximum caractéristique pour la furfurylidène-acétone.

Par contre, en ajoutant du benzaldéhyde à la solution violet rouge de furfurylidène-acétone il ne se forme aucune altération de la teinte même avec un grand excès de benzaldéhyde.

II. — *Transformation de la farfurylidène-acétone en méthylène-acétone condensée à partir du formaldéhyde et de l'acétone.*



$$C^4H^3O.CH{=}CHCOCH^3 \longrightarrow CH^2{=}CHCOCH^3$$

Tandis que dans les expériences précédentes le furfurol déplaçait les aldéhydes aromatiques de leurs produits de condensation avec l'acétone, ce qui concerne tous les aldéhydes dont le groupement aldéhydique est placé directement près du noyau, dans les essais avec le formol, le furfurol au contraire est soumis au déplacement, si l'on agit avec le formaldéhyde sur les produits de sa condensation avec l'acétone.

Le déplacement du furfurol par le formaldéhyde est démontré par les expériences suivantes :

1° Lorsqu'on mélange le formol avec l'acétone en présence d'alcali la réaction s'effectue très énergiquement en dégageant une quantité considérable de chaleur; il en résulte une substance condensée, qui paraît se produire à partir de la méthylène-acétone simple : $CH^2{=}CH.CO.CH^3$.

Pour certaines proportions de formol et d'acétone, cette substance condensée s'obtient sous forme d'un produit gélatineux, incolore, lequel à l'essorage se transforme en une poudre blanche.

Dans ce cas on peut doser l'acétone par le furfurol après l'apparition de la teinte violet rouge quand l'acétone s'est trouvée en excès comparativement au formaldéhyde (calculant que pour 1 mol./g. ou 58 g. d'acétone il faut 1-2 mol. ou 30-60 g. de formaldéhyde).

Or, en cas d'absence d'un excès d'acétone, on ne perçoit aucune réaction de coloration même en augmentant la quantité de furfurol.

2° Si lors de l'action mutuelle de l'acétone avec le formaldéhyde on prend l'acétone en excès, puis qu'on ajoute après la condensation l'excès du furfurol, alors, d'après l'intensité de la coloration apparue, on peut déterminer la quantité de formaldéhyde qui entre en réaction.

La possibilité d'un dosage quantitatif du formaldéhyde est basée sans doute sur la stabilité du produit de condensation du formaldéhyde avec l'acétone sur lequel même une quantité considérable du furfurol n'a pas d'influence.

3° Lorsqu'à une quantité d'acétone on ajoute du furfurol et du formol en quantités équimoléculaires, en présence d'alcalis, l'acétone étant en proportion moléculaire inférieure, la coloration caractéristique de la furfurylidène-acétone n'apparaît pas.

Mais si aux premiers moments d'addition d'un produit à l'autre jusqu'à la condensation en présence d'alcalis nous versons au mélange un excès d'ammoniac contre la quantité prise de formaldéhyde et transformons de cette manière le formaldéhyde en hexaméthylène-tétramine alors comme résultat de la condensation en présence d'alcalis et de l'action ultérieure de l'acide sulfurique à 40 0/0 il apparaît une teinte violet rouge caractéristique du produit de condensation de l'acétone avec le furfurol.

III. — *Transformation de la furfurylidène-acétone en éthylidène-acétone.*



$$C^4H^3O.CH=CHCOCH^3 \rightarrow CH^3\text{-}CH=CHCOCH^3$$

Si l'acétaldéhyde ne réagit pas aussi fort que le formaldéhyde quand même il réagit assez énergiquement avec l'acétone en milieu alcalin, et il en résulte un produit de condensation correspondant, lequel est sans doute plus stable que la furfurylidène-acétone.

Le déplacement du furfurol par l'acétaldéhyde de « composés lidéniques » est démontré par les expériences suivantes :

1° Lorsque dans le mélange avec acétone il y a une quantité d'acétaldéhyde dépassant en relation moléculaire la quantité d'acétone pour 1 mol./g. ou 58 g. d'acétone il faut 1-2 mol. soit 44-88 g. d'acétaldéhyde), alors un pareil mélange ne fournit aucune réaction avec le furfurol. En y versant du furfurol même en excès on n'obtient pas en ce cas la coloration caractéristique de la furfurylidène-acétone.

Il est évident, que dans ce cas, en ajoutant l'alcali à un mélange d'acétone avec l'acétaldéhyde, l'acétone réagit au premier tour avec l'acétaldéhyde en formant, semble-t-il, intermédiairement une éthylidène-acétone : $CH^3.CH=CH.CO.CH^3$.

Or, le furfurol en ce cas reste en dehors de la réaction.

2° S'il y a excès d'acétone par rapport à la quantité d'acétaldéhyde, l'addition du furfurol provoque l'apparition de la teinte violet rouge, qui disparaît de nouveau, si l'on ajoute un excès d'acétaldéhyde.

Un effet positif — mais n'atteignant pas son maximum en ce qui concerne l'apparition de la teinte rouge violet — est obtenu en y ajoutant du furfurol en présence d'alcalis et ultérieurement de l'acide sulfurique à 40 0/0; ce fait résulte de ce que l'acétone dans ce cas ne réagit avec le furfurol qu'après avoir réagi avec l'acétaldéhyde; dans ce cas, seule réagit la quantité qui reste après cette réaction.

Mais dès qu'on ajoute un excès d'acétaldéhyde, ce dernier déplace le furfurol.

3° Si au préalable, on agit jusqu'au moment de la condensation sur le mélange d'acétone avec l'acétaldéhyde et le furfurol par le brome dissous dans les alcalis, la coloration violet rouge, caractéristique pour la lurfurylidène-acétone, se manifeste distinctement. Mais on ne peut pas dire, que dans ce cas la couleur soit très intense ; il est évident, que BrOK à côté de l'oxydation de l'acétaldéhyde oxyde aussi partiellement l'acétone et sans doute également le furfurol.

Mais tout de même on peut parfaitement utiliser cette réaction pour déceler de l'acétone en présence d'acétaldéhyde.

IV. — *Transformation de la furfurylidène-acétone en produits de condensation œnantylidénique, citralydénique et cinnamylidénique.*



$$C^4H^3O.CH{=}CHCOCH^3 \rightarrow C^6H^{13}.CH{=}CHCOCH^3$$
$$C^9H^{15}.CH{=}CHCOCH^3,\quad C^6H^5CH{=}CH.CH{=}CHCOCH^3$$

Après les expériences susdites il était extrêmement intéressant de poursuivre au point de vue du processus de condensation avec l'acétone, le comportement des aldéhydes supérieurs de la série grasse et aussi des aldéhydes aromatiques qui ont un groupe aldéhydique dans les chaînes latérales. Pour les expériences du premier groupe nous avons pris l'aldéhyde œnantique et le citral et pour les essais du deuxième groupe l'aldéhyde cinnamique.

Théoriquement on pouvait présumer que les aldéhydes supérieurs, par suite de l'allongement des chaînes dans leurs molécules, s'égaleraient peut-être avec le furfurol ou même lui céderaient leur place dans la rangée des aldéhydes d'après la force de formation des « composés lidéniques ». Cependant les essais ont montré très distinctement que les aldéhydes supérieurs de la série grasse ainsi que les aldéhydes aromatiques, s'ils possèdent les groupements carbonyles dans les chaînes latérales, se classent quand même d'après la force des valences de la « liaison lidénique » après le formaldéhyde et l'acétaldéhyde et surpassent sans doute le furfurol en le déplaçant de la furfurylidène-acétone.

En versant à la dissolution violet rouge de la furfurylidène-acétone, préparée préalablement dans l'acide sulfurique à 40 0/0 on observe même à température ordinaire dans toutes les expériences avec les aldéhydes susdits une prompte disparition de la couleur violet rouge et son remplacement par la couleur jaune caractéristique pour les produits de condensation des aldéhydes mentionnés.

L'aldéhyde cinnamique occupe une place quelque peu extraordinaire parmi ce dernier groupement d'aldéhydes.

Par suite de l'éloignement du noyau aromatique du groupement aldéhydique dans ce composé la nature aromatique de cet aldéhyde ne se manifeste point sur le caractère de son groupement carbonyle; d'après les résultats acquis cet aldéhyde ne se distingue pas du tout, en ce qui concerne la force de ses « valences lidéniques » des aldéhydes gras, ce qui s'accorde avec sa structure spéciale.

Conclusion.

Les expériences montrent, que ce qu'on appelle des « composés lidéniques », se formant à partir des aldéhydes avec l'acétone sous l'influence d'eau en présence d'alcalis et en quelques cas aussi d'acides, sont aptes à se décomposer et à passer avec les plus forts aldéhydes dans de nouveaux « composés lidéniques ».

Les composés furaniques (d'après les études présentes sur le furfurol) occupent une position moyenne entre les aldéhydes gras (avec

le formaldéhyde en tête) et les aldéhydes aromatiques dont les groupes aldéhydiques sont immédiatement près du noyau.

Les déplacements mutuels de certains aldéhydes par d'autres à partir des produits de leur condensation avec l'acétone doivent être pris en considération dans les travaux sur les processus de condensation des aldéhydes avec les cétones, peut-être aussi avec certaines autres substances organiques lors de leur condensations avec les aldéhydes.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Saratow.)
(U.S.S.R.)

N° 77. — Contribution à l'étude des carbonates simples et des carbonates doubles de cuivre; par Mme E. POULENC-FERRAND.

(2.3.1932.)

Personne n'avait pu jusqu'alors préparer le carbonate normal de cuivre CO^3Cu, qui manquait dans la série des différents carbonates de cuivre, lorsqu'en 1926 les chimistes allemands Benrath et Essers (1) publièrent une préparation de ce sel, ainsi d'ailleurs que celle d'un nouveau carbonate double de cuivre et de potassium ayant pour formule : $(CO^3)^4CuK^6$. La formule CO^3Cu avait été déterminée à la suite des résultats analytiques suivants :

Trouvé :	Cu 0/0	34,37	Calculé : 34,67
	CO^3 0/0	64,98	65,57

a) La méthode de préparation de Benrath consistait à saturer à 25°, une solution contenant : 100 g. d'eau, 20 g. de CO^3HK, 85 à 95 g. de CO^3K^2, « par le sel $(CO^3)^2CuK^2$, obtenu par l'action de SO^4Cu sur CO^3K^2 » (2).

« Il se forme alors, disait Benrath, un composé vert herbe, qu'on lave avec de l'eau saturée de CO^3H^2, et qu'on sèche pendant deux jours dans une atmosphère chargée de CO^2. Ce composé est le carbonate neutre de cuivre, CO^3Cu, sel très sensible à l'eau qui le décompose en carbonate basique.

Avec des quantités de sel variant de 0 à 85 g. de CO^3K^2 pour 100 g d'eau et 20 g. de CO^3HK, le sel $(CO^3)^2CuK^2$ se décompose pour donner de la malachite : $CO^2.2CuO.H^2O$. A partir de 95 g. de CO^3K^2, le sel reste inchangé. »

b) Au début de sa note, Benrath disait : « Si on laisse en contact plusieurs jours du carbonate de cuivre fraîchement précipité avec une solution très concentrée de CO^3K^2 qui renferme du CO^3HK, il se forme le composé double bleu clair : $(CO^3)^2CuK^2$ obtenu par T. B. Wood et H. O. Jones, qui correspond au sel de sodium :

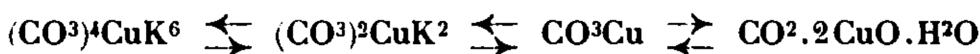
(1) Benrath et Essers, *Z. anorg. Chem.*, 1926, t. 151, p. 38.
(2) Benrath donne comme référence : Max Gröger, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 429, mais le mémoire de Gröger ne mentionne pas de sel de cette composition.

$(CO^3)^2CuNa^2$, obtenu par l'action, sur une solution de cuivre, d'un mélange de CO^3Na^2 et de CO^3HNa. » Plus loin il ajoute : « Le sel de sodium se forme quand on laisse couler une solution de SO^4Cu dans une solution d'un mélange de CO^3Na^2 et CO^3HNa. Quand on supprime le bicarbonate, il se forme l'hydroxyde de cuivre bleu clair, qui a l'aspect du bleu de montagne ».

c) Quant au sel $(CO^3)^4CuK^6$, Benrath le prépare en traitant le carbonate basique de cuivre par une solution chaude renfermant 115 g. de CO^3K^2 et 30 g. de CO^3HK dans 50 cm^3 d'eau. Ce sel *bleu foncé* se dissoudrait facilement dans l'eau, mais il se décomposerait dans la solution, et il se séparerait le sel *bleu clair* : $(CO^3)^2CuK^2$.

d) Enfin, dans une 2ᵉ note (3), Benrath mentionne de nouveau le sel $(CO^3)^4CuK^6$ et ajoute :

« Dans la suite des équilibres :



$$(CO^3)^4CuK^6 \rightleftarrows (CO^3)^2CuK^2 \rightleftarrows CO^3Cu \rightleftarrows CO^2.2CuO.H^2O$$

l'azurite n'a pas sa place. Ce composé se forme bien lorsqu'on laisse au repos le carbonate de cuivre humide, mais il est métastable, et n'est stable que sous haute pression de CO^2, parce que la malachite perd alors sa stabilité.

On n'a pas fixé exactement les points de transformation ».

Nous avons repris les expériences de Benrath, l'obtention de CO^3Cu telle qu'il l'indiquait paraissant assez improbable.

En effet :

1° la formule indiquée par Benrath (voir plus haut : *a*) ne correspond pas aux nombres donnés dans ses analyses, car la formule CO^3Cu répond à : Cu 0/0 = 51,41. CO^3 0/0 = 48,58, alors que les analyses de Benrath donnent :

Cu 0/0 : 34,07, CO^3 0/0 : 65,57

ce qui correspond à un rapport CO^3 : Cu = 2,037.

La formule ; $(CO^3H)^2Cu$, dans laquelle :

Cu 0/0 : 34,23, CO^3 0/0 : 61,69, H 0/0 : 1,08

correspondrait mieux aux analyses.

2° L'action de SO^4Cu sur CO^3K^2 ne donne pas le sel $(CO^3)^2CuK^2$. Si on verse une solution de sulfate de cuivre dans une solution de carbonate de potassium, on obtient un précipité bleu amorphe (4) (5) qui, au sein de la solution, se transforme en quelques heures en malachite. Ce ne serait que dans des solutions très concentrées en carbonate alcalin que la malachite ainsi formée pourrait se transformer en $(CO^3)^2CuK^2$, sel bleu *foncé* et non bleu *clair*. En tout cas, le sulfate de potassium formé nuirait à la formation et à la purification du carbonate double. Il faudrait faire la préparation en deux opérations : préparer du carbonate bleu en

(3) Benrath, *Z. anorg. Chem.*, 1926, t. **154**, p. 437.
(4) Gröger, *Z. anorg. Chem.*, 1900, t. **24**, p. 127.
(5) Pickering, *J. Chem. Soc.*, 1910, t. **95**, p. 1409.

versant une solution de sulfate de cuivre dans une solution de carbonate de potassium, filtrer et mettre le carbonate bleu dans une nouvelle solution très concentrée de carbonate de potassium.

(Benrath indique d'ailleurs au début de sa note (voir ci-dessus : *b*) cette préparation de $(CO^3)^2CuK^2$ au moyen du « carbonate de cuivre fraîchement précipité laissé longtemps en contact avec une solution très concentrée de CO^3K^2 » et il cite un travail de Wood et Jones en donnant comme référence : *C.* 2.1907.782 (?) Or le seul travail fait en 1907 par ces auteurs sur les carbonates de cuivre a paru dans les *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, et il y est question, non du carbonate fraîchement précipité qui est, comme nous l'avons dit, bleu et amorphe, mais du carbonate basique de cuivre ou malachite $CO^2.2CuO.H^2O$, qui est vert et cristallisé).

Enfin Gröger, dans la note qui est indiquée par Benrath, ne parle pas du sel $(CO^3)^2CuK^2$, mais d'un carbonate bleu clair : $9CO^2.8CuO.2K^2O.17H^2O$ obtenu par l'action de SO^4Cu sur le carbonate *acide* de potassium, et il ne mentionne pas d'autre sel, si ce n'est un carbonate qu'il croit impur et auquel Sainte-Claire-Deville (6) attribuait la formule: $4CO^2.5CuO.CO^3K^2.10H^2O$.

3° Action d'une solution de SO^4Cu sur CO^3Na^2 et CO^3HNa en solution.

Benrath ne spécifie pas s'il agit à chaud, car à froid on obtient, non le sel anhydre $(CO^3)^2CuNa^2$ (voir ci-dessus : *b*) mais le composé hydraté $(CO^3)^2CuNa^2.3H^2O$, (7), (8) (préparation que nous avons facilement vérifiée), et dans certaines conditions, de l'azurite (8). Le carbonate anhydre ne se forme qu'en solution très concentrée et à *chaud*. Si on supprime CO^3HNa on a, non pas l'hydroxyde de cuivre, mais le précipité bleu amorphe dont nous parlions plus haut, et si on laisse quelques heures en contact on obtient de la malachite.

4° Benrath donne sur la formation de l'azurite (voir ci-dessus : *d*) des explications contraires aux travaux de V. Auger (9) qui a démontré que l'azurite pouvait se former, en présence d'une amorce d'azurite, à des pressions bien inférieures à la pression atmosphérique.

a) En effet, pour faire l'azurite à partir de SO^4Cu, CO^3Na^2 et CO^3HNa en solution, il fallait maintenir sous faible pression gazeuse.

b) La réaction : malachite $+ CO^2 \rightarrow$ azurite $+ H^2O$, se continuait même sous une pression de 60 mm.

(Bien entendu on mettait, comme nous le disions, une amorce d'azurite dans les deux cas).

5° Quant au sel $(CO^3)^4CuK^6$, dont Benrath ne donne ni la purification, ni l'analyse, nous y reviendrons plus loin.

(6) Sainte-Claire-Deville, *Ann. Chim. Phys.*, 1851, t. **33**, p. 103.
(7) Gröger, *Z. anorg. Chem.*, 1900, t. **24**, p. 127.
(8) Auger, *Bull. Soc. chim.*, 1914, t. **15**, p. 500.
(9) Auger, *loc. cit.*

Partie expérimentale.

Par suite de l'ambiguïté qui s'introduit dans la note de Benrath quant au sel dont il est parti pour faire ses expériences, nous avons trouvé utile de refaire le travail à partir :

1° Du sel de Gröger (10);

2° Du sel de Reynolds : $(CO^3)^2CuK^2$ (11).

A. — *Expériences faites à partir du sel de Gröger.*

Il s'agissait tout d'abord de refaire du sel de Gröger. Celui-ci indique, trois modes de préparation :

a) Dans 100 cm³ d'une solution d'hydrocarbonate de potassium saturée de CO^2 à la température de la pièce, on laisse tomber goutte à goutte 14 cm³ d'une solution de SO^4Cu normal. Il en résulte une solution limpide, bleu foncé, dans laquelle, après peu de temps, commencent à se séparer des aiguilles fines, soyeuses, bleu-verdâtre;

b) 20 g. de CO^3HK solide en gros cristaux sont agités avec 50 cm³ d'eau froide et on y verse goutte à goutte une solution de SO^4Cu normal, jusqu'à ce que les cristaux soient apparus dans la solution ; déjà, par addition de 14 cm³ il commence à se séparer des aiguilles, qui grossissent par l'addition ultérieure de SO^4Cu. Au microscope on voit des prismes courts, tout à fait réguliers ;

c) 40 g. de CO^3HK sont agités dans 100 cm³ d'eau; on y verse goutte à goutte 30 cm³ de la solution de SO^4Cu normal; on obtient les mêmes aiguilles.

On remarquera que *b*) et *c*) ne diffèrent que par l'addition plus grande de SO^4Cu dans la préparation *b*).

Avec 14 cm³ de solution cuivrique pour 20 g. de CO^3HK et 50 cm³ d'eau, on obtiendrait des aiguilles : au delà de 14 cm³ on aurait des prismes.

D'après Gröger on pourrait même suivre ce passage des aiguilles aux prismes en versant rapidement les 20 cm³ de SO^4Cu de *b*).

Quant à la préparation *a*), on ne peut en tirer aucune conclusion les proportions de CO^3HK n'étant pas indiquées.

Gröger ne donne pas non plus la concentration de la solution de « SO^4Cu normal » qu'il emploie dans les trois cas.

Nous avons donc employé une solution molaire de SO^4Cu ordinaire, soit 250 g. au litre de $SO^4Cu.5H^2O$. Dans ces conditions, nous avons recommencé les précipitations de Gröger en faisant varier la température et les quantités respectives de CO^3HK et SO^4Cu.

a) *Précipitations faites avec des quantités variables de SO^4Cu.*

20 g. de CO^3HK sont versés et agités dans 50 cm³ d'eau à la température ambiante de 18-22°. La dissolution, qui est d'ailleurs

(10) Gröger, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 429.

(11) Reynolds, *J. Chem. Soc. London*, 1898, t. **73**, p. 262.

loin d'être complète, est endothermique, et la température s'abaisse jusqu'à 10°. Si on verse alors la solution de SO^4Cu goutte à goutte et en agitant, chaque goutte de SO^4Cu produit un dégagement de CO^2 et un précipité. Si la quantité de solution de SO^4Cu est égale respectivement à .

1° 1 cm³. Ce précipité se redissout complètement en donnant une liqueur bleu foncé. Au bout de quelques minutes il se forme des flocons au sein du liquide, qui, au microscope, apparaissent formés de longues aiguilles bleu-vert;

2° 3 cm³. Le précipité formé par les 2 premiers cm³ de solution cuivrique se redissout puis la liqueur devient trouble quand on continue d'ajouter SO^4Cu. On a des flocons formés de prismes très longs et très étroits, qui se tassent et descendent au fond du vase en donnant un précipité bleu clair, d'apparence soyeuse.

Si on chauffe légèrement, ou si on les laisse quelque temps dans leur eau-mère, ces précipités se dissolvent et ne reprécipitent plus.

3° $SO^4Cu = 5$, 10, 15, 20, 25 cm³.

Comme précédemment le précipité formé par les 2 premiers cm³ de solution de SO^4Cu se dissout; ensuite la liqueur se trouble et il se forme immédiatement un précipité cristallin bleu-vert clair de même apparence que le précédent, mais formé de petits prismes courts.

Au delà de 25 cm³ le précipité apparaît de moins en moins homogène au microscope et pour 60 cm³ il se transforme assez rapidement en malachite;

4° Si on fait les mêmes expériences, mais en laissant la température revenir vers 20°, la liqueur ne commence à se troubler que pour 4 cm³ de solution de SO^4Cu, et donne alors des aiguilles. Au-dessous de cette quantité, la solution laisse déposer seulement du CO^3HK, et si on laisse évaporer l'eau, on obtient une masse gélatineuse bleu clair, contenant du bicarbonate de potassium, quelques petits losanges bleu foncé de $(CO^3)^2CuK^2$ et de très fines aiguilles bleu-vert présentant les propriétés des aiguilles de Reynolds et de Wood et Jones dont nous parlons plus loin.

Au-dessus de 4 cm³, on obtient des prismes d'autant plus courts et larges que la quantité de SO^4Cu ajoutée est plus grande, puis de la malachite;

5° Enfin, si on laisse longtemps CO^3HK et l'eau en contact avant de faire la précipitation, la solution se troublera pour des quantités de SO^4Cu d'autant plus grandes que ce contact aura duré plus de temps. Si on attend suffisamment longtemps pour que tout le CO^3HK soit dissous, il faut (toujours aux environs de 20°), 17 à 18 cm³ de solution de SO^4Cu pour obtenir un trouble persistant. Le dépôt cristallin se fait très lentement : il est vert et le microscope révèle des cristaux ronds caractéristiques de la malachite.

b) *Précipitations faites avec des quantités variables de CO^3HK.*

20 cm³ de solution de SO^4Cu sont versés dans des solutions contenant respectivement : 2 g., 5 g., 10 g., 15 g., de CO^3HK pour 50 cm³ d'eau, à la température de 10°. Le précipité formé par les

premières gouttes de SO^4Cu se redissout puis on obtient un précipité boueux bleu et un abondant dégagement de CO^2.

Au microscope on aperçoit un précipité brun-vert qui paraît amorphe, puis :

1° Pour des quantités de CO^3HK inférieures à 5 g., ce précipité n'apparaît cristallisé qu'au bout de deux jours. Il est alors vert et on voit au microscope des agglomérats arrondis de cristaux de malachite;

2° Pour des quantités de CO^3HK supérieures à 5 g., le précipité prend au bout d'une à deux heures un aspect soyeux. Il est formé des mêmes prismes que le précipité de *a* °).

3° Si on laisse ces cristaux dans leur eau-mère, on remarque que pour $CO^3HK = 5$ g., le précipité se transforme en malachite au bout de 2 jours; pour $CO^3HK = 10$ g. la même transformation s'opère en 4 à 5 jours. A partir de $CO^3HK = 15$ g. les cristaux paraissent stables dans leur eau-mère.

Si on fait les mêmes précipitations en laissant la température de la solution remonter à 20°, on a les mêmes résultats. La quantité de SO^4Cu donnant un précipité qui se redissout initialement est seulement un peu plus grande, par suite tout simplement de la dissolution d'une plus grande quantité de CO^3HK dans l'eau.

c) *Précipitations faites à des températures plus élevées.*

1° 20 g. de CO^3HK sont chauffés lentement avec 50 cm^3 d'eau jusqu'à ce que la température de la solution atteigne 65°. Le carbonate est alors complètement dissous; on verse la solution de SO^4Cu (10 cm^3) jusqu'à trouble persistant. La solution laisse déposer de la malachite;

1'° On chauffe 30 à 40 g. de CO^3HK avec 50 cm^3 d'eau; il reste à 65° un excès de carbonate acide non dissous. La solution se trouble quand on a versé 18 cm^3 de SO^4Cu et laisse déposer de belles aiguilles;

2° A 40° une solution où tout le CO^3HK est dissous donne de la malachite;

2'° A 40° une solution où il reste un excès de CO^3HK donne des aiguilles, ou, si on dépasse le premier trouble, des prismes.

d) *Précipitations faites avec des solutions autres que la solution molaire de SO^4Cu.*

1° 20 g. de CO^3HK, 50 cm^3 d'eau.

A 20°, avec une solution 0,1 *n* de SO^4Cu on n'obtient de trouble qu'après avoir versé 50 cm^3 de SO^4Cu; le dépôt cristallin est de la malachite;

2° Enfin, Gröger supposant que le sel préparé par Sainte-Claire-Deville (12), « en versant avec précaution une dissolution de nitrate de cuivre dans une dissolution de bicarbonate de potassium », était identique au sien, bien que tous deux n'obtiennent pas les

(12) SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *Ann. Chim Phys.*, 1851, t. **33**, p. 103.

mêmes résultats analytiques, nous avons refait la préparation de Sainte-Claire-Deville en employant une solution saturée de $(NO^3)^2Cu$ (45 g. de $(NO^3)^2Cu$ pour 100 g. de solution à 20° environ).

En présence d'un excès de CO^3HK :

Si on arrête la précipitation au premier trouble, on obtient des aiguilles.

Si on dépasse le premier trouble, il se forme des prismes qui sont d'autant plus courts qu'on a mis davantage de $(NO^3)^2Cu$.

Si tout le CO^3HK est dissout, on n'obtient que de la malachite.

On a donc avec le nitrate de cuivre les mêmes résultats qu'avec le sulfate.

En saturant de CO^2 à la pression atmosphérique une solution contenant 20 g. de CO^3HK complètement dissous dans 50 cm³ d'eau, cette solution se troublait à 20° pour 5 cm³ de SO^4Cu et laissait déposer de la malachite.

Dans un vase contenant des aiguilles, nous avons rajouté de la solution cuivrique, et constaté sous le microscope que les aiguilles avaient en effet grossi et tendaient vers la forme prisme.

Enfin, ayant ajouté un peu de la solution de nitrate de cuivre (3 à 4 cm³) dans des filtrats de préparations de Sainte-Claire-Deville, nous avons obtenu un précipité boueux bleu qui au bout de quelques heures prenait un aspect cristallin semblable aux précipités de prismes que nous avons décrits plus haut, mais apparaissait au microscope cristallisé en *rognons* bleu-vert.

Conclusions.

A) *En présence d'un excès de CO^3HK solide on obtient :*

α) Seulement une solution d'un bleu intense, puis par évaporation à sec des aiguilles du sel de Wood et Jones, si on arrête l'addition de SO^4Cu ou de $(NO^3)^2Cu$ avant que la solution présente un trouble persistant (voir : *a*, 4°);

β) De longues aiguilles bleu vert pâle, en s'arrêtant à ce premier trouble de la solution ou légèrement avant (voir *a*, 1° et 4°, *b*, 2°, *c*, 1° et 2°);

γ) De très longs prismes, forme intermédiaire entre les aiguilles et les prismes proprement dits, lorsqu'on dépasse légèrement le premier trouble (voir *a*, 4°);

δ) Des prismes courts, bleu-vert, lorsque la quantité de solution cuivrique versée dépasse largement la quantité nécessaire pour obtenir un louche dans la solution complexe : (voir *a*, 3° et 4°, *b*, 2°, *d*, 2°).

Le passage des aiguilles aux prismes, signalé comme nous l'avons dit par Gröger, a été vérifié. Au cours de ces expériences nous avons d'ailleurs obtenu toutes les formes intermédiaires entre les aiguilles et les prismes proprement dits, ce qui permettait de conclure que les aiguilles n'étaient qu'une forme de prismes très allongés obtenus par la cristallisation lente, et que tous ces précipités étaient de composition *identique*, ainsi que l'a prouvé l'analyse, comme on le verra plus loin.

η) Enfin, dans certains cas (voir *d*, 2°), nous avons obtenu une

3e forme cristalline du sel de Gröger que nous avons dite « cristallisée en rognons » à cause de la forme irrégulièrement arrondie des cristaux.

Ces dernières masses cristallines sont sans doute, de même que les cristaux de malachite, des agglomérats d'aiguilles radiées.

B) *En l'absence d'un excès de CO^3HK solide :*

On a de la malachite (voir *b* 1°, *c* 1° et 2°), ou des prismes instables dans leur eau-mère et tendant à donner de la malachite ; (voir *b* 2°).

On obtient les mêmes résultats dans le cas où on a une grande quantité de SO^4Cu par rapport à la quantité de CO^3HK (*a* 3°), on si la dissolution cuivrique est trop étendue ; (*d* 1°).

C'est ce que Gröger avait vu lorsqu'il disait que « pour avoir sous le microscope l'image d'un carbonate de cuivre et de potassium unique, il ne fallait employer que des solutions très concentrées de CO^3HK et éviter le plus possible CO^3K^2 », celui-ci transformant en effet le sel de Gröger en malachite, comme nous le verrons plus loin.

Pour préparer du sel de Gröger qui soit stable dans son eau-mère pendant un temps appréciable, il faut donc faire la précipitation en présence de CO^3HK solide et par conséquent ne pas mettre une trop grande quantité de SO^4Cu (pas plus de 25 cm^3 de solution molaire pour 20 g. de CO^3HK et 50 cm^3 d'eau).

Quant à la quantité de SO^4Cu nécessaire pour obtenir un trouble persistant dans la solution, elle n'est pas fixe et dépend de la quantité de bicarbonate dissoute, et celle-ci dépend elle-même du temps pendant lequel le CO^3HK est resté en solution.

Propriétés des différents précipités de Gröger obtenus.

Les rognons, les aiguilles et les prismes sont stables dans l'eau froide et dans l'alcool à 95°. Ils se décomposent en malachite dans l'eau chargée de CO^2 ou dont la température est supérieure à 30° environ. On peut donc purifier ce sel par des lavages à l'eau froide, et le sécher rapidement par un rinçage à l'alcool à 95°.

Le sel sec se maintient longtemps intact. Cependant des prismes de Gröger laissés en flacon commençaient à verdir au bout de 18 mois, des aiguilles au bout do 3 ou 4 mois. (Elles se décomposent sans doute plus rapidement parce que leur structure ne permet pas de les purifier aussi bien que les prismes).

Le résultat final de cette décomposition était de la malachite.

Remarques.

1° Nous avons vu que dans les solutions où tout le carbonate acide était dissous, nous n'obtenions que de la malachite comme produit stable.

Cette particularité est due sans doute aux phénomènes chimiques qui accompagnent la dissolution du carbonate acide. On sait que

celui-ci en se dissolvant se décompose assez rapidement. Il dégage du gaz carbonique et se transforme en grande partie en carbonate neutre. Or, nous savons que la précipitation de CO^3K^2 par SO^4Cu donne de la malachite.

Dans des solutions ne contenant plus de CO^3HK solide, le carbonate acide étant pratiquement transformé en carbonate neutre, on comprend que la précipitation fournisse de la malachite.

2° Il a été fait récemment par Al. Cocosinschi (13) un travail sur les « carbonates alcalins complexes du cuivre ». L'auteur a fait agir des solutions saturées de sels de cuivre sur :

a) Des solutions de CO^3HNa et de CO^3HK de concentrations variables et à différentes températures. Il ne donne d'ailleurs pas de valeurs de ces variables ;

b) Des solutions de $CO^3Na^2 + CO^3HNa$ on de $CO^3K^2 + CO^3HK$ en proportions équimoléculaires, à des concentrations variables (non indiquées). Il a ainsi obtenu dans le premier cas, des sels du type : $x\,CO^3Cu$, $y\,CO^3Me^2$, $z\,H^2O$,
et dans le second cas des sels du type : $x\,CO^3Cu$, $y\,CO^3Me^2$, $z\,Cu(OH)^2$,
$Me = K$ ou Na, x et y compris entre 1 et 3, z entre 1 et 5.

Ces composés seraient d'abord bleus puis tourneraient au vert si on les laissait dans leur eau-mère. Cocosinschi croit que ce ne sont pas des composés définis. Pour les purifier, il les a lavés à l'alcool.

Nous croyons que l'auteur a obtenu le précipité bleu de Gröger (14) qui comme l'on sait, verdit dans son eau-mère parce qu'il s'y transforme en malachite.

En effet, nous venons de voir que SO^4Cu versé dans une solution de CO^3HK donne de la malachite, si tout le carbonate acide est dissous.

Cocosinschi a dû se placer dans ces conditions, puisqu'il ne paraît jamais avoir obtenu ni prismes, ni aiguilles de Gröger. (Il ne parle d'aucun précipité cristallisé.)

Les solutions cuivriques versées dans un mélange de CO^3K^2 et de CO^3HK en solution donnent également de la malachite. Il en est de même avec les solutions de CO^3HNa.

Quant au mélange CO^3Na^2 et CO^3HNa en solution, il donne à froid avec SO^4Cu et dans certaines conditions, le sel $CO^3Cu.CO^3Na^2.3H^2O$ (Gröger et Auger, *loc. cit.*).

Peut-être l'auteur a-t-il préparé ce corps, bien qu'il ne précise aucune de ses propriétés (stabilité dans son eau-mère, couleur bleu durable, forme cristalline très définie).

Cocosinschi aurait donc obtenu des précipités bleus de Gröger qui se seraient transformés en malachite, et peut-être le sel $CO^3Cu.CO^3Na^2.3H^3O$.

La malachite ainsi formée adsorbe facilement de grandes quantités de carbonate alcalin, dont un rinçage à l'alcool ne peut suffire à la débarrasser. Aussi les précipités analysés par Cocosinschi

(13) Al. Cocosinschi, *Bull. Sect. Sc. Acad. Roumanie*, 1929, t. **12**, n° 4, 5 p. 19.
(14) Gröger, *Z. anorg. Chem.*, 1900, t. **24**, p. 127.

devaient-ils être souillés de carbonate et de bicarbonate alcalins, ceci en quantité variable suivant la concentration des solutions employées, ce qui expliquerait les différentes séries de sels trouvés par l'auteur.

Nous avons dit que celui-ci les reconnaissait d'ailleurs pour non définis. Il n'a pu trouver aucun sel de potassium défini, les seuls composés définis étant d'après lui : $CO^3CuCO^3Na^2$ et $CO^3Cu.CO^3Na^2.3H^2O$ (il ne spécifie d'ailleurs pas pour quelles raisons).

Résultats analytiques.

Nous allons d'abord décrire rapidement les méthodes analytiques employées.

Première méthode : C'est la méthode d'attaque d'un carbonate par un acide.

Dosage de CO^2 : Le carbonate est attaqué par de l'acide sulfurique ; le gaz carbonique qui se dégage est dosé par de l'eau de baryte.

Dosage du cuivre : Le cuivre est dosé électrolytiquement, ce qui le sépare en même temps du potassium qui reste dans la solution à l'état de sulfate de potassium.

Dosage de potassium : Celui-ci est dosé à l'état de sulfate.

La précision de ces méthodes analytiques a été vérifiée au moyen d'analyses faites sur le carbonate double de cuivre et de sodium $(CO^3)^2CuNa^2$ qu'on peut obtenir très pur, car il peut être lavé à l'eau froide.

Les erreurs ne dépassent souvent pas 0,2 0/0 pour le métal alcalin, et sont inférieures à 0,5 0/0 pour le cuivre, à 1 0/0 pour le gaz carbonique.

Deuxième méthode : Calcination à l'air libre.

C'est une méthode rapide pour connaître les quantités d'eau et de carbonate alcalin 0/0.

On chauffe une petite quantité de sel à feu nu ; l'eau et le gaz carbonique non combinés au métal alcalin se dégagent ; il reste dans la nacelle : $CuO + CO^3K^2$. On reprend par de l'acide sulfurique dilué et on dose le cuivre électrolytiquement.

Le potassium peut être calculé par différence à l'état de carbonate (poids du résidu restant dans la nacelle—poids de CuO correspondant au poids de cuivre trouvé) ou dosé directement à l'état de sulfate .

Pour le sel de Gröger qui ne comporte que de faibles quantités de potassium, nous avons ainsi calculé le potassium par différence, au lieu de l'analyser directement, car il se produit toujours des pertes dans l'électrolyse (grande quantité de liquide qu'elle nécessite, rinçage des électrodes, projections, etc.), pertes qui sont négligeables pour des sels ayant une forte teneur en potassium mais qui deviennent trop considérables quand le sel ne contient que peu de ce métal.

Quant à l'eau, connaissant la quantité de CO^2 total grâce à la méthode analytique précédente, et la quantité combinée sous forme de métal alcalin, on pouvait connaître la quantité de CO^2

qui se dégageait par la calcination. En soustrayant de la perte de la nacelle, on avait la quantité d'eau dégagée.

Analyses du sel de Gröger.

(A) *Avec la 1re méthode* :

	CO^2 0/0	Cu 0/0
1° Prismes..	26,07	34,38
	25,84	34,46
	26,76	34,46
	25,81	34,29
	25,78	34,07
	25,58	34,29
	26,25	34,25
2° Aiguilles.	26,62	34,40
	26,47	34,37

(B) *Avec la 2e méthode* :

	Perte de la nacelle 0/0	Cu 0/0	CO^3K^2 0/0 calculé par différence	K 0/0 (directement)
1° Prismes..	40,40	34,36	16,58	
	40,40	34,40	16,53	9.34
	40,31	34,30	16,75	
2° Aiguilles.	40,2	34,43	16,48	
3° Rognons.	40,30	34,38	16,65	9,09
	40.20	34,25	16.69	

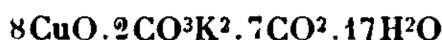
En prenant 26,3 et 34,4 pour moyennes respectivement de CO^2 0/0 et Cu 0/0 on trouve que H^2O 0/0 = *19,36* en moyenne.

(Nous n'avons indiqué que deux mesures directes de potassium, car nous avons expliqué pourquoi celles-ci sont rarement bonnes. En calculant CO^3K^2 par différence comme nous l'avons montré plus haut et ainsi que l'avait d'ailleurs fait Gröger, on voit que les résultats sont bien meilleurs et constants.)

Il paraîtrait simple de reprendre le résidu de la nacelle par l'eau chaude et de séparer le carbonate de potassium de l'oxyde de cuivre par filtration. Un tel procédé ne peut être employé à cause des quantités très grandes de CO^3K^2 adsorbées par l'oxyde de cuivre et dont on ne peut le débarrasser malgré des lavages répétés.

Wood et Jones (15) croyaient que le sel de Gröger était un mélange; cependant il est très bien cristallisé et on voit que l'analyse d'un très grand nombre d'échautillons donne des résultats assez constants, surtout pour le cuivre.

La formule de Gröger :



$$8CuO.2CO^3K^2.7CO^2.17H^2O$$

donne : CO^2 (total) 0/0 : 25,94; Cu 0/0 : 33,06; CO^3K^2 0/0 : 18,09; perte au feu 0/0 : 40,23.

Elle correspond à des analyses faites à la grille à combustion et dont les résultats étaient :

	Résidu porté au rouge	CO^2 (non alcalin)	H^2O	Cu
I. Crist. essorés et séchés sur plaque poreuse..........	60,53	19,84	19,95	33,18
II. Crist. essorés et séchés sur plaque poreuse..........	59,79	20,17	20,41	33.61
III. Crist. lavés à l'eau froide..	58,97	20,07	20,83	33,75

ou, en proportions moléculaires (nous citons toujours le texte de Gröger) :

(15) Wood et Jones, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, t. 14, p. 171, 1907.

	CuO	CO^3K^2	CO^2	H^2O
I	1	0,264	0,864	2,112
II	1	0,243	0,868	2,144
III	1	0,228	0,859	2,178

Nous croyons que les différences entre ces analyses proviennent de ce que le sel n'était pas lavé dans les deux premiers cas, et contenait un excès de CO^3HK donnant un excès de carbonate neutre et un cuivre trop faible.

L'analyse III portant sur des cristaux ayant été lavés, devrait être la meilleure. En tout cas, c'est celle qui se rapproche le plus de nos résultats.

La formule : $9\,CuO.2\,CO^3K^2.8\,CO^2.18\,H^2O$,

dans laquelle : CO^2 total 0/0 : 26,38; Cu 0/0 : 34,29; CO^3K^2 0/0 : 16,55; perte au feu 0/0 : 40,54; H^2O 0/0 : 19,43

convient mieux à nos résultats.

C'est donc de ce sel que nous sommes partis pour refaire une première série d'expériences analogues aux expériences de Benrath.

On met dans des tubes à essai des quantités constantes d'eau et de CO^3HK et des quantités variables de CO^3K^2 ; quand la température est revenue vers 25°, on ajoute le sel de Gröger, on bouche bien les tubes et on les couche dans une étuve à 25° (température des expériences de Benrath), puis on examine les précipités au microscope.

Dans ces conditions on obtient :

1° Dans l'eau *pure* :

à 25° : pas de transformation, même au bout de 5 mois, à condition que le sel soit excessivement pur;

à 35° : malachite au bout de quelques heures ;

à 40° et au delà : *idem.*

2° Dans *H^2O chargée de CO^2* : à 25° et au delà : malachite.

De **0** 0/0 *à* **60** 0/0 (*compris*) *de CO^3K^2* { 10 cm³ d'eau ; 2 g. de CO^3HK ; 0 à 6 g. de CO^3K^2 }

Une certaine quantité de sel se dissout en donnant une coloration bleu intense à la solution. Avec des quantités de sel d'environ 2 g. le sel non dissous est transformé très rapidement en malachite (en 1 à 2 jours).

Nous avons recherché pour quelle quantité de sel de Gröger l'équilibre serait atteint, c'est-à-dire qu'il resterait des cristaux inaltérés de sel de Gröger à côté de la malachite formée.

Des expériences ont été faites avec les solutions à 60 0/0 de CO^3K^2, et avec des quantités de sel de Gröger allant de 2 à 12 g., soit 20 à 120 0/0 de sel pour 100 g. d'eau.

Dans les tubes contenant 2 à 4 g. de sel celui-ci était complètement transformé en malachite dès le lendemain. Dans le tube contenant 8 g. de sel, il est resté du sel de Gröger pendant 4 à 5 jours; au bout de ce temps il se transformait totalement en malachite. Avec 12 g. de sel, maximum que puisse contenir la

solution, la même transformation se produit en une disaine de jours.

Il est donc impossible d'obtenir un équilibre pour 60 0/0 et *a fortiori* au-dessous.

70 0/0 : *0,5 g. de sel de Gröger* (toujours pour 10 cm³ d'eau).

Le sel se dissout complètement en donnant la solution dont nous parlions plus haut. Nous ayons essayé de faire cristalliser cette dernière à l'air libre, mais nous n'avons obtenu qu'un dépôt de CO^3K^2.

1 g. de sel de Gröger : la dissolution du sel est également complète, mais si on fait évaporer en vase ouvert, on obtient au bout de quelques jonrs un feutrage bleu. Examiné au microscope, ce feutrage apparaît formé de longues aiguilles bleu pâle, répondant au signalement que Reynolds (16) a donné pour un sel $(CO^3)^2CuK^2.1H^2O$. Si on laisse se concentrer la solution restante, il apparaît en plus quelques cristaux bleu foncé du sel anhydre $(CO^3)^2CuK^2$.

2 g. de sel de Gröger : on obtient le lendemain un précipité d'aiguilles identiques à celles que nous décrivons plus haut; puis au bout de quelques jours, il s'y mêle de grands cristaux bleu pâle qui ont l'apparence de plaques hexagonales, mais sont en réalité prismatiques; ils ne sont pas solubles dans l'eau glycérinée. Si on filtre, ces mêmes cristaux se déposent le lendemain dans la solution. Si on laisse les aiguilles dans leur eau-mère, elles s'y transforment complètement au bout de plusieurs mois en ces mêmes plaques.

3 et 4 g. de sel : mêmes résultats, si ce n'est qu'il reste des aiguilles mélangées aux plaques quand on laisse ces premières se transformer dans leur solution-mère.

Au delà, la solution devient pâteuse, trop saturée, et les aiguilles sont mal formées.

80 0/0 }
90 0/0 } 0,5 g. de sel de Gröger : comme 70 0/0, 0,5 g.

1 g. : le sel se dissout complètement, mais donne des aiguilles an bout de 3 à 4 jours si on laisse s'évaporer la solution à l'air libre.

2 g. : le lendemain, le tube est rempli d'un épais feutrage d'aiguilles.

100 0/0 : 0,5 g. comme 70 0/0, 0,5 g.

1 g. : dissolution complète donnant à l'air libre un précipité de cristaux anhydres bleu foncé.

2 g. : précipité d'aiguilles; au bout de 3 mois on les retrouve transformées en plaques.

4 g. : aiguilles. Au bout de très longtemps il s'y mélange quelques plaques.

120 0/0 : *0,5 g.* }
— 1 g. } Dissolution complète.

2 g. : aiguilles, puis mélange d'aiguilles et de cristaux bleu foncé anhydres. Au bout de plusieurs mois, les aiguilles dispa-

(16) Reynolds, *Chem. Soc. London*, 1898, t. 73, p. 262.

raissent, et il reste dans le tube un mélange de toutes petites plaques bleu vert et de cristaux anhydres. Le nombre de ces derniers croît avec le temps et avec la quantité de sel de Gröger employée; ils sont également de plus en plus nombreux lorsqu'on augmente la quantité de carbonate alcalin.

En résumé, le sel de Gröger est, en tube fermé, décomposé en malachite dans des solutions contenant jusqu'à 60 0/0 de CO^3K^2. A partir de 70 0/0 il se transforme en aiguilles bleu pâle, qui se changent elles-mêmes, soit en cristaux prismatiques bleu vert clair (pour 70 0/0 à 120 0/0 de CO^3K^2), soit en hexagones bleu saphir pour 120 0/0 et plus de CO^3K^2. La transformation des aiguilles en plaques est totale pour 70 0/0 et pour de faibles quantités de sel, partielle entre 70 0/0 et 120 0/0 de CO^3K^2.

Aucun de ces corps n'est amorphe et le seul composé vert que nous ayons obtenu est la malachite.

B. — *Expériences à partir du sel* : $(CO^3)^2CuK^2$.

1° *Préparation du sel.*

Nous l'avons préparé comme Wood et Jones (17) à partir du carbonate basique de cuivre et d'une solution très concentrée de CO^3K^2 contenant du CO^3HK, mais nous avons préféré agir à chaud, ce qui permet d'obtenir le sel plus rapidement et facilite la purification par suite de la plus grande solubilité de CO^3K^2 dans des solutions chaudes.

La malachite se dissout lorsqu'on chauffe et on a une liqueur d'un bleu intense. Si on laisse celle-ci reposer à froid, on obtient le lendemain de longues aiguilles bleu clair, microscopiques, analogues à celles que nous avons décrites ci-dessus, qui sont, comme nous le verrons, le sel hydraté $(CO^3)^2CuK^2.1H^2O$. On peut aussi obtenir, mais beaucoup plus rarement, un précipité de cristaux prismatiques bleu clair, semblables aux « plaques » dont nous avons parlé précédemment.

Si on continue, au contraire, à chauffer la solution pendant 2 heures environ, il se dépose de magnifiques cristaux hexagonaux bleu foncé. On les purifie en les lavant avec de l'eau glycérinée.

(Mettre une partie de glycérine pour une partie d'eau, car le sel est décomposé par l'eau trop faiblement glycérinée; ne pas le laisser trop longtemps dans la solution demi-glycérinée qui commence à l'endommager au bout de 20 à 30 minutes.) On rince ensuite avec de l'alcool à 95°: ceci doit être fait très soigneusement, la moindre trace de glycérine abîmant les cristaux.

Le sel ainsi préparé a fourni les analyses suivantes 0/0 :

CO^2 : I. 33,35, II. 33,66; Cu : I. 24,35, II. 24,36; K : I. 29,97

C'est donc bien le carbonate anhydre double de cuivre et de

(17) WOOD et JONES, *loc. cit.*

potassium $(CO^3)^2CuK^2$ trouvé par Reynolds, dont les pourcentages théoriques sont 0/0 :

CO^2 : 33,64 ; Cu : 24,28 ; K : 29,83

Nous reparlerons plus loin des aiguilles et des plaques trouvées incidemment en préparant ce sel.

2° Expériences faites avec le sel $(CO^3)^2CuK^2$ et des solutions de CO^3K^2 de concentrations variables.

Nous avons procédé de la même manière que pour les études analogues faites sur le sel de Gröger et avons obtenu les résultats suivants :

H^2O pure et 20 0/0 CO^3HK, 0 0/0 CO^3K^2	Le sel est transformé en malachite en quelques heures.

Dès que l'on met un peu de CO^3K^2 une petite quantité du sel se dissout en donnant une liqueur bleu foncé comme le faisait le sel de Gröger. Mais la quantité de sel non dissoute réagit différemment suivant les proportions de CO^3K^2 et de carbonate double employées.

En mettant 2 g., ou moins, de $(CO^3)^2CuK^2$ pour 10 cm³ d'eau, et avec des solutions contenant de 10 à 40 0/0 de CO^3K^2, le sel se transforme en malachite, réaction qu'avaient d'ailleurs noté Wood et Jones.

Cependant, si on emploie de plus grandes quantités de sel, les résultats sont différents à partir de 30 0/0. En effet, en mettant 3 g. de $(CO^3)^2CuK^2$ (toujours pour 10 cm³ d'eau), le sel se décompose bien en quelques jours en malachite, mais si on regarde de nouveau les tubes au bout de plusieurs mois, on y trouve de grandes plaques bleues analogues à celles que nous avons décrites à propos du sel de Gröger et de la préparation de $(CO^3)^2CuK^2$ anhydre. Il y a un reste de malachite non transformée.

50 0/0 : *1 g. de sel* : la dissolution est complète et on n'obtient aucun précipité en tube fermé. Evaporée à l'air libre une telle dissolution donne en trois jours des aiguilles, les plus pures que nous ayons obtenues.

2 g. de sel : malachite en tube fermé. Si on ne laisse les corps que quelques heures en présence et qu'on filtre, le filtrat cristallise en aiguilles.

3 g. de sel : au bout d'une huitaine de jours on a des plaques, sans passer par la malachite. Ces plaques cristallisent autour des cristaux de $(CO^3)^2CuK^2$, et il est très difficile, même en agitant fréquemment le tube, de les obtenir complètement exemptes de ce sel.

Mêmes résultats pour *4*, *5*, *6 g.* de sel, mais il reste de plus en plus de $(CO^3)^2CuK^2$ non décomposé.

Nous avons essayé d'avoir des plaques pures en filtrant au bout de quelques minutes le mélange contenant 3 g. de $(CO^3)^2CuK^2$.

Dans ce cas là, on n'obtient des plaques que rarement; on a le plus souvent des aiguilles.

60 0/0 : A partir de 60 0/0 le sel ne subit plus de décomposition en malachite.

Avec : *1 g. de sel* il se dissout entièrement et ne donne par évaporation à l'air libre qu'un dépôt de CO^3K^2.

2 g. de sel : celui-ci est transformé en plaques en une huitaine de jours, comme 50 0/0.

3 g. de sel : $(CO^3)^2CuK^2$ se maintient intact pendant une dizaine de jours. Cependant au bout de 15 jours il commence à se transformer en plaques. Au delà de 3 g. cette transformation est de moins en moins prononcée.

70 0/0 : Résultats analogues.

80 0/0 : *1 g. de sel* : Comme dans les cas précédents, la dissolution du sel est complète; à l'air libre nous n'obtenons aucun dépôt cuivrique.

2 g. de sel : L'équilibre est pratiquement atteint. Le sel se maintient longtemps intact. Cependant si on le regarde au bout de 3 à 4 mois on s'aperçoit qu'il a subi une légère décomposition qui continuera avec le temps. Il en est de même pour des proportions plus grandes de CO^3K^2 : L'équilibre est atteint, pratiquement, mais avec le temps le sel subit une très lente décomposition, qui ne s'arrête pas, même pour 120 0/0 de CO^3K^2.

Remarques : 1° Nous disons, dans le courant de nos expériences, tant sur le sel de Gröger que sur $(CO^3)^2CuK^2$, que certaines solutions ne donnent à l'air libre aucun précipité cuivrique : elles donnent alors un dépôt de CO^3K^2, mais il faut remarquer qu'à siccité il s'y mélange toujours quelques cristaux de $(CO^3)^2CuK^2$.

2° Les plaques sont parfois si petites qu'elles paraissent incolores au microscope, mais leur transparence, leur forme irrégulière et surtout les précipités bleu clair qu'elles donnent au fond des tubes permettent de les distinguer des précipités verts de malachite et de leurs cristaux ronds et presque opaques.

En résumé : Pour de faibles quantités de CO^3K^2 et $(CO^3)^2CuK^2$, il se forme de la malachite. Pour de plus grandes proportions on obtient des plaques cristallines bleues, ou pas de transformation. Dans certains cas non étudiés par Benrath (évaporation à l'air libre), on obtient des aiguilles. Dans aucune circonstance nous n'avons trouvé le composé vert herbe amorphe qu'a décrit Benrath.

Résultats analytiques.

Nous n'avons analysé ni la malachite obtenue dans nos tubes, ses agglomérats ronds d'aiguilles étant suffisamment caractéristiques pour l'identifier au microscope, ni le sel anhydre $(CO^3)^2CuK^2$, dont le microscope permettait également l'identification d'après les spécimens que nous avions obtenus dans nos préparations.

Il nous restait donc à analyser les aiguilles, les plaques et le nouveau carbonate double de Benrath $(CO^3)^4CuK^6$.

Aiguilles. — Ce sel est très difficile à purifier, sa structure en aiguilles feutrées lui permettant de retenir beaucoup de carbonate

de potassium. On ne peut employer l'eau glycérinée qui dissout assez rapidement le sel. Wood et Jones (*loc. cit.*) qui disent avoir retrouvé ce composé, se sont contentés de l'essorer. Ils l'avaient préparé en saturant de sel de Gröger une solution contenant 100 g. de CO^3K^2 pour 100 g. d'eau. Une telle solution cristallise bien le lendemain en aiguilles bleu pâle en effet. Mais celles-ci sont souillées de CuO, cet oxyde se produisant dans la solution primitivement bleue qui noircit au bout de 15 à 20 minutes si on n'a soin d'y ajouter environ 20 0/0 de CO^3HK. En prenant cette précaution nous avons obtenu des aiguilles pures (c'est d'ailleurs une préparation que nous avons faite au courant de nos expériences sur la décomposition du sel de Gröger dans des solutions contenant 100 0/0 de CO^3K^2). En essorant le sel ainsi que l'indiquent Wood et Jones, nous n'avons jamais obtenu qu'un composé tellement souillé de CO^3K^2 qu'il était impossible de l'analyser (d'ailleurs Wood et Jones ne donnent pas leurs analyses). Même dans des tubes contenant du sel de Gröger à 70 0/0 de CO^3K^2 le sel formé ne donnait une fois essoré et séché qu'un produit très impur. Nous avons donc employé la méthode de purification de Reynolds qui a nettoyé tous ses carbonates doubles (sauf ceux de fer), au moyen d'un mélange contenant 2 parties d'alcool et une partie de glycérine. Nous avons aussi purifié les aiguilles avec une solution glycolique (2 parties de glycol éthylénique pour i partie d'eau), ce qui paraît donner de meilleurs résultats.

Les aiguilles sont légèrement solubles dans ce mélange comme d'ailleurs dans le précédent. Reynolds dit ensuite d'enlever la glycérine au moyen d'alcool à 95°. Mais il dit plus loin : « L'alcool seul produit le dépôt de CO^3K^2 sur la surface des cristaux du nouveau sel ». En effet, si on essaie, par un lavage même très rapide, de débarrasser par l'alcool les aiguilles du mélange glycériné qui a servi à les purifier, on obtient un sel complètement souillé de CO^3K^2. Nous avons remplacé l'alcool à 95° par d'autres solvants : l'acétone, l'éther acétique, le benzène, le toluène décomposent le sel. Il en est de même des alcools méthylique, éthylique et butylique, même à des concentrations moindres que 95°. Nous avons finalement employé de l'alcool propylique coupé d'une partie d'eau.

Cette dernière partie de la purification doit être faite rapidement, par essorage au vide, les aiguilles se décomposant au bout d'un certain temps dans ce mélange. Dans ces conditions on obtient une pellicule nacrée bleu pâle d'aiguilles enchevêtrées; et encore le sel n'est-il pas absolument pur. La meilleure analyse que nous avons obtenue est celle des aiguilles ayant pris naissance dans le filtrat de 5 g. CO^3K^2, 2 g. CO^3HK, 10 cm^3 d'eau pour 1 g de $(CO^3)^2CuK^2$.

	Perte au feu	Cu	CO^3K^2	K
Calculé pour : $(CO^3)CuK^21H^2O$	22.18	22,71	49,36	27,91
Trouvé 0/0	23,44	21,71	49,26	27,80

D'après Pickering (18), Reynolds aurai tlui-même reconnu que le

(18) Pickering, *J. Chem. Soc.*, 1911, t. 99, p. 800.

sel qu'il avait obtenu n'était pas pur. Pickering lui attribue la formule : $7CO^3.4Cu.6K$, ce corps faisant d'ailleurs partie, d'après lui, de toute une série de composés cupripotassiques analogues. Cependant comme Pickering a terminé la purification de sou sel par un lavage à l'alcool, nous ne croyons pas qu'il ait pu obtenir lui non plus un composé pur.

Plaques. — Ce sel a été mentionné par Carli et Agostini (19) mais ces auteurs ne l'ont pas étudié, le trouvant trop difficile à purifier. Cependant on peut purifier ces cristaux comme ceux du sel anhydre. Bien qu'ils répondent au signalement que Reynolds a donné pour le sel $(CO^3)^2CuK^2.4H^2O$, nous n'avons jamais obtenu de résultats analytiques permettant de leur donner cette formule.

Nous avons en effet trouvé : 0/0.

	Perte au feu	CO^2	Cu	CO^3K^2 (par différence)	K directement
I........	30,41		15,41	50,30	28,70
II........	30,67		15,21	50,20	
III........		26,26	15,47		28,45
IV........	30,41		15,45	50,25	
V........		26,48	15,55		

I. Plaques produites dans le tube contenant : 5 g. de CO^3K^2, 3 g. de $(CO^3)^2CuK^2$, 2 g. de CO^3HK et 10 cm^3 d'eau.

II. Plaques produites par la cristallisation du filtrat de : 7 g. de CO^3K^2, 2 g. CO^3HK, 10 cm^3 d'eau, 2 g. de Gröger.

III. 30 0/0. 3 g. de $(CO^3)^2CuK^2$ pour 10 d'eau.

IV. 60 0/0. 2 g. de $(CO^3)^2CuK^2$ pour 10 d'eau.

V. Comme II, mais avec 3 g. de sel de Gröger au lieu de 2.

Quelques cristaux retirés à la pince des tubes et seulement séchés ont donné 0/0 :

Perte au feu	Cu	CO^3K^2	K
30,8 ; 30,26	15,00 ; 16,25	49,30	28,1

Une analyse directe d'eau a donné H^2O 0/0 : 19,73.

Le sel répondrait donc à la formule :



$$2CO^3Cu.3CO^3K^2.9H^2O$$

et non à la formule $CO^3CuCO^3K^2.4H^2O$ donnée par Reynolds, les rapports théoriques étant respectivement 0/0 :

	Perte au feu	CO^2	Cu	CO^3K^2	K	H^2O
$2CO^3Cu\,3CO^3K^2\,9H^2O$.	30,38	26,73	15,43	50,30	28,43	19,68
$CO^3Cu\,CO^3K^2\,4H^2O$....	34,78	26,36	19,34	41,38	23,40	21,59

REMARQUES : Nous avons refait la préparation de Reynolds : (70 cm^3 d'une solution de CO^3K^2 de densité 1,35 + 13 g. d'acétate de cuivre pulvérisé). Cette préparation devait permettre d'obtenir les trois formes de sel, aiguilles, plaques et hexagones. La solution ainsi obtenue cristallise en effet en aiguilles au bout de 48 heures environ : quelques jours après il s'y mélange des plaques, puis ensuite des cristaux bleu foncé anhydres ; au bout d'un mois tout est transformé en sel anhydre.

(19) CARLI et AGOSTINI, *Atti. Acad. Lincei*, 1928, t. 7, p. 1033.

Reynolds avait retiré ses plaques à la main pour les analyser ; celles que nous avons obtenues avaient des dimensions trop petites pour pouvoir être ainsi séparées ; cependant, leurs conditions de formation et surtout leur examen microscopique permettent de conclure qu'elles sont identiques aux autres cristaux prismatiques bleu vert que nous avons trouvés, et que, pas plus qu'eux, ils n'admettent la formule $(CO^3)^2CuK^2.4H^2O$, mais la formule :



$$3CO^3K^2.2CO^3Cu.9H^2O$$

Analyse du sel auquel Benrath attribue la formule $(CO^3)^4CuK^6$.

Benrath prépare ce sel en traitant le carbonate basique de cuivre par une solution chaude contenant 115 g. de CO^3K^2 et 30 g. de CO^3HK pour 50 cm^3 d'eau.

Une telle préparation se prend en masse et ce n'est qu'en la laissant s'hydrater à l'air libre qu'on obtient au bout de très longtemps des cristaux cuivriques bleu foncé.

En maintenant la température vers 70° ces mêmes cristaux apparaissent au bout de 2 heures environ. Ils ont au microscope la même apparence que le sel $(CO^3)^2CuK^2$, et peuvent se purifier de la même façon. Cependant il est difficile, sans les abîmer, de les débarrasser complètement de l'énorme excès de CO^3K^2 qui les souille.

Les analyses ont fourni 0/0 :

	Perte au feu	Cu	CO^3K^2	K
I	17,28	24,04		29,64
II	17,34	23,84	55,77	
Calculé pour $(CO^3)^2CuK^2$	16,82	24,28	52,77	29,83
Calculé pour $(CO^3)^4CuK^6$	24,56	11,81	77,03	43,54

Il s'agit donc bien du sel $(CO^3)^2CuK^2$ comme tout paraissait l'indiquer. Les deux molécules supplémentaires de CO^3K^2 trouvées par Benrath et Essers proviennent sans doute d'une purification insuffisante.

Conclusions générales.

On voit donc, d'après ce qui précède, que :

1° Nous n'avons jamais trouvé le « composé amorphe vert herbe » de Benrath, soit en nous mettant dans les mêmes conditions que lui, soit en faisant varier légèrement ces conditions ;

2° L'existence du sel $(CO^3)^2CuK^2$ a été maintes fois vérifiée ;

3° Le sel $(CO^3)^4CuK^6$ n'est en réalité que $(CO^3)^2CuK^2$ souillé de CO^3K^2 ;

4° Les aiguilles de Reynolds et Wood et Jones ont été également retrouvées et on croit pouvoir leur attribuer, comme le faisaient ces auteurs, la formule : $(CO^3)^2CuK^2.4H^2O$;

5° Les « tables quadratiques » décrites par Reynolds, que Wood et Jones n'avaient pu reproduire et que le premier auteur croyait être en tétrahydrate double de cuivre et de potassium $(CO^3)^2CuK^2.4H^2O$ sont en réalité des cristaux prismatiques d'un sesquicarbonate : *$2CO^3Cu.3CO^3K^2.9H^2O$*.

6° Le sel de Gröger est considéré comme un composé défini; il est identique au sel trouvé par Sainte-Claire-Deville et nous lui attribuons la formule : $9CuO.2CO^3K^2.8CO^2.18H^2O$ légèrement différente de celle qui lui donnait Gröger.

N° 78. — Action du bisulfite de sodium sur les dérivés du 1-nitroso-2-naphtol; par M. BATTEGAY et E. RIESZ.

(9.3.1932.)

L'acide 2.3-oxynaphtoïque dont la position 1 est occupée par un groupe nitroso ou azoïque, ne donne de combinaison bisulfitique qu'avec élimination du groupe 3-carboxylique. Lantz et Mingasson, en se basant sur l'attitude semblable d'autres substituants dans cette position 3, croient devoir admettre pour ce genre de dérivés du β-naphtol, l'existence d'une règle générale.

Ils voient, par conséquent, un cas exceptionnel dans le dérivé nitrosé du 3-carbanilido-2-naphtol qui, en accord avec les expériences de Battegay, Langjahr et Rettig, réagit avec le bisulfite de sodium sans perdre le substituant en position 3. L'attitude exceptionnelle proviendrait, d'après Lantz et Mingasson, d'une constitution spéciale du fait de l'importante chaîne latérale en position 3, position que ces auteurs supposent être généralement intéressée dans la formation des dérivés bisulfitiques.

L'action du bisulfite de sodium sur le 1-nitroso-3 carbanilido-2-naphtol peut conduire, soit à la combinaison bisulfitique en opérant à des températures relativement basses, soit à l'acide 1.2-dioxy-3-carbanilido-4-naphtalènesulfonique en chauffant quelque temps à l'ébullition.

Quant à la règle sur l'élimination du substituant en position 3, elle semble être simplement fonction du degré de stabilité que possède la forme cétonique du dérivé nitrosé engagé dans la réaction. Cette hypothèse cadre parfaitement avec l'attitude des dérivés de l'acide 2.3-oxynaphtoïque qui se rangent dans la famille des acides β-céto-carboxyliques instables, alors que les dérivés des β-cétocarbanilides sont stables. Cette hypothèse se trouve, d'autre part, vérifiée par la formation de la combinaison bisulfitique du dérivé nitrosé du 2.3-oxy-naphtoate de méthyle qui, dérivant d'un ester cétonique stable, ne perd pas non plus son substituant en position 3.

Dans une étude sur les combinaisons bisulfitiques naphtaléniques, MM. R. Lantz et G. Mingasson (1) examinent l'action du bisulfite de sodium sur les dérivés de l'acide 2.3-oxynaphtoïque dont la position 1 est occupée par un groupe nitroso ou azoïque, et ils constatent que ce genre de dérivés ne peut donner de combinaison bisulfitique sans qu'il y ait élimination du groupe 3-carboxylique.

Ces auteurs rappellent le résultat semblable que fournit, dans les mêmes circonstances, le 1-nitroso-3-chloro-2-naphtol qui perd également son atome de chlore, en position 3, et donne de l'acide 1-amino-2-oxy-4-naphtalènesulfonique (2).

(1) *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1164; *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. **49**, p. 1172.

(2) M. Schmidt, *J. prakt. Chem.*, 1891, t. **44**, p. 521 — M. Boeniger, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 23.

En faisant toutefois réagir le bisulfite de sodium sur le dérivé nitrosé de l'anilide de l'acide 2.3-oxynaphtoïque (3), MM. Lantz et Mingasson établissent que la combinaison bisulfitique formée conserve, contrairement à la règle qui semblait résulter de ces faits, et en concordance avec les constatations faites par l'un de nous (3), le substituant en position 3. Il est vrai que les dites constatations présentent quelques divergences quant aux propriétés et au mode de préparation de cette combinaison.

Nous expliquerons tout d'abord ces divergences et relaterons, par la suite, les résultats des recherches supplémentaires que nous avons effectuées, depuis lors, dans ce même domaine.

MM. Lantz et Mingasson préparent la combinaison bisulfitique en question, en opérant à froid, sur une dissolution alcoolique du « nitroso-naphtazol » (4) additionnée de la quantité de lessive de soude, alors que Battegay, Langjahr et Rettig (3) indiquent de traiter, « à chaud », la dissolution du sel sodique de la quinonoxime avec du bisulfite (26 0/0). L'indication « à chaud », que les premiers auteurs (1) ont interprété par « un long chauffage au bain-marie », aurait dû être mieux précisée ; elle aurait dû signaler, en particulier, que, si la température peut être poussée, sans inconvénient, mais seulement pour de courtes durées, à 80° et même à 90°, par contre, un chauffage prolongé, à ces températures, déclanche facilement une effervescence subite de la liqueur de réaction, et conduit à un résultat différent, sur lequel nous reviendrons plus loin.

Chauffé à la température convenable de 40 à 45°, le sel sodique du nitrosonaphtazol donne avec un certain excès de bisulfite de sodium 36°Bé (26 0/0 SO^2), une liqueur qui, au bout de peu de temps, devient limpide et qui, ensuite se prend très rapidement en une masse cristalline, la combinaison bisulfitique. Celle-ci, après essorage et séchage, est à débarrasser du bisulfite entraîné. La technique d'une dissolution dans l'eau suivie d'un salage, est toutefois insuffisante et est à rejeter (1).

La purification réussit, nettement par contre, en épuisant à froid, le produit brut au moyen d'alcool méthylique absolu et en précipitant la solution obtenue par de l'éther.

Le sel monosodique du dérivé bisulfitique est isolé, dans ces conditions, sous forme d'une poudre cristalline jaune clair, presque blanche, qui brunit à l'air, et dont la pureté et la composition ont été contrôlées par l'analyse.

Nous avons également séparé et analysé l'acide libre, qui est précipité à froid, par l'acide chlorhydrique concentré, de la solution concentrée du sel. L'acide libre constitue une poudre cristalline jaune intense, peu soluble dans l'eau froide. Instable en solution, elle dégage assez rapidement du gaz sulfureux et régénère le nitrosonaphtazol. L'acide libre est par contre, assez stable à sec, il peut

(3) M. Battegay, Ch. Langjahr et P. Rettig, *Chimie et Ind.*, 1924, t. 11, p. 453.

(4) L'anilide de l'acide 2.3-oxynaphtoïque est un produit commercial qui porte, entre autres, le nom de naphtol AS ou naphtazol AS ; par mesure de commodité nous avons adopté la désignation de naphtazol

être retransformé eu sel de sodium par neutralisation avec du bicarbonate de sodium, alors que, conformément aux observations de MM. Lantz et Mingasson, l'alcali caustique provoque immédiatement, et déjà à froid, la scission du sel en précipitant le nitrosonaphtazol sodique. La remarque contraire, qu'implique la purification du sel de la combinaison bisulfitique, par précipitation, au moyen de soude caustique, est, par conséquent, une erreur.

Elle nous a conduits à mettre ce sel en parallèle avec le produit de réaction principal, qui résulte du même mode opératoire, mais où l'on chauffe à l'ébullition, sous bonne agitation au reflux, en proportions semblables, le nitrosonaphtazol sodique et le bisulfite de sodium. En fin d'opération, ce produit de réaction se trouve dissous, et après filtration d'un résidu verdâtre insoluble, il cristallise de la liqueur chauffée, à peine refroidie, sous la forme d'un précipité jaune clair abondant. Celui-ci est d'ordinaire encore accompagné de bisulfite entraîné et parfois de sous-produits, provenant, sans doute, des phases intermédiaires, qui précèdent la formation du produit final.

La purification s'effectue au moyen de la technique déjà utilisée, dans le cas de la combinaison bisulfitique, en épuisant, à froid, le produit brut desséché avec de l'alcool absolu, de préférence méthylique, et en précipitant la solution par de l'éther. On peut également extraire, à froid, à l'acétone et précipiter par de l'éther de pétrole.

Il en résulte une substance cristalline pure, blanche ou jaunâtre, facilement soluble dans l'eau. Les solutions obtenues sont incolores lorsque le produit est blanc, et prennent en chauffant, la coloration jaune que donne le produit jaunâtre lui-même.

Le produit pur contient, à côté des éléments azote et soufre, du sodium, et il constitue, de ce fait, un sel sodique. La teneur en azote, n'étant que de 3,7 0/0. montre que la transformation du nitrosonaphtazol qui, à l'état de combinaison bisulfitique renferme 7,07 0/0 d'azote, s'est produite au dépens d'un groupe azoté. L'élimination de l'azote est confirmée par le dégagement d'ammoniac que donnent, à chaud, avec de la soude caustique, les eaux-mères résiduaires de la liqueur de réaction.

Les sous-produits qui accompagnent, le cas échéant, le produit brut, et qui sont solubles dans l'acétone et dans l'alcool, passent également en solution. Leur élimination s'effectue différemment selon que l'on emploie de l'acétone ou de l'alcool pour la purification. Dans le cas de l'acétone, elle est assurée par précipitation fractionnée avec l'éther de pétrole. Les sous-produits se séparent alors, dès le début, et se trouvent dans les premières fractions précipitées. En pratiquant la purification avec l'alcool, les sous-produits ne sont pas précipités par l'éther; ils demeurent dissous dans le mélange d'éther et d'alcool, et les eaux-mères filtrées, abandonnées à elles-mêmes se colorent, notamment lorsqu'elles proviennent d'alcool éthylique, lentement à froid, et plus rapidement à chaud, en rouge. Elles permettent de recueillir au bout de quelques jours, un précipité rougeâtre, exempt de soufre, dont le dosage d'azote correspond à un dérivé naphtalénique contenant

encore deux atomes d'azote. Les sous-produits qui proviennent de la solution acétonique, sont également plus riches en azote que le produit pur. Ce fait, ainsi que le dégagement d'ammoniac que ces sous-produits donnent sous l'action de la soude, nous a précisément conduits à admettre qu'ils constituent des termes de passage dans la formation du produit final.

En traitant le produit pur avec de l'acide chlorhydrique concentré à froid, il fournit un acide libre qui, débarrassé des anions chlore, peut être isolé sous la forme d'une poudre cristalline blanche, hygroscopique, brunissant à l'air, relativement peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, en donnant une solution stable. Cette dernière chauffée avec de l'acide chlorhydrique, tout en ne dégageant pas de gaz sulfureux, n'en subit pas moins une décomposition, puisqu'elle devient trouble et abandonne un précipité jaune brun insoluble, exempt de soufre; celui-ci a passé intégralement, sous la forme d'anions sulfuriques, dans les eaux-mères. Le précipité insoluble purifié par recristallisation daus la ligroïne est jaunâtre et fond à 167°. Ce point de fusion correspond, de même que le dosage d'azote et la détermination du poids moléculaire, au 1.2-dioxy-3-carbanilidonaphtalène (I) (5) que nons avons également préparé, en réduisant la 3-carbanilido-β naphtoquinone (3) avec de l'acide sulfureux ou de l'hydrosulfite.

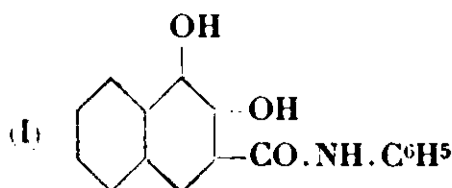
Le résultat de la décomposition provoquée par l'acide chlorhydrique permet de conclure qu'elle a porté sur un acide *1.2-dioxy-3-carbanilido-naphtalènesulfonique*. Les dosages pratiqués sur l'acide libre ainsi que sur sou sel sodique précisent qu'il s'agit d'un acide monosulfonique.

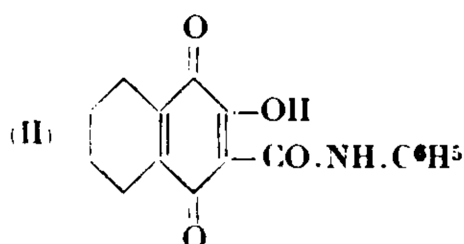
D'autre part, en ajoutant de la soude caustique, à froid à la solution aqueuse jaune de l'acide ou de son sel, celle-ci fonce et change de couleur. Elle abandonne, petit à petit, en même temps qu'il se forme, au contact de l'air, une pellicule en surface, un précipité jaunâtre qui augmente et brunit en chauffant. La liqueur alcaline subit indubitablement, dans ces conditions une transformation, rendue plus évidente encore par le dégagement de gaz sulfureux qu'elle fournit au bout de quelque temps, par addition d'un excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu. La totalité du soufre contenu dans le produit pur mis en œuvre, peut être recueillie ainsi presque quantitativement et dosé iodométriquement en chauffant au préalable, la liqueur alcaline quelque temps à l'ébullition. Le produit insoluble devenu brunâtre, qui s'est précipité simultanément, fournit après plusieurs recristallisations, des cristaux jaune orangé qui fondent à 202° et qui ont pu être identifiés, par l'analyse, avec la 3-carbanilido-2-oxy-1.4-naphtoquinone (II). Celle-ci s'obtient plus nettement. et déjà à froid, en traitant la même liqueur alcaline avec de l'eau oxygénée et en acidulant.

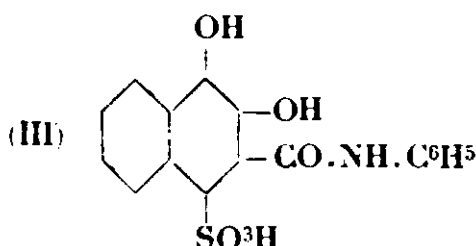
(5) A cet égard, nous rappelons la tendance très accusée du 1.2-dioxy-naphtalène non substitué de se transformer facilement en dérivés de l'α.α-dinaphtyle.

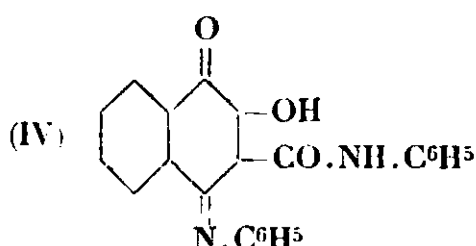
F. Straus, O. Bernoully, et P. Mautner, *Lieb. Ann.*, 1925, t. **444**, p. 165. — W. Fuchs et H. Pirak, *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 2459.

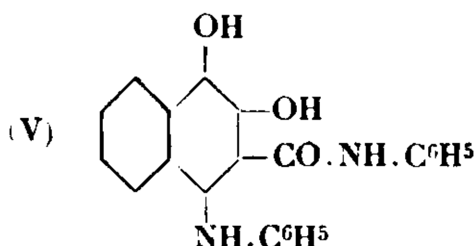
La facilité avec laquelle, sous l'influence de l'alcali, l'acide 1.2-dioxy-3-carbanilidonaphtalènesulfonique se transforme en cette oxynaphtoquinone, en passant, sans doute, intermédiairement par le 1.2.4-trioxy-3-carbanilido-naphtalène, et en cédant le groupe sulfonique à l'état de sulfite, permet d'assigner à ce groupe la position 4 (III).









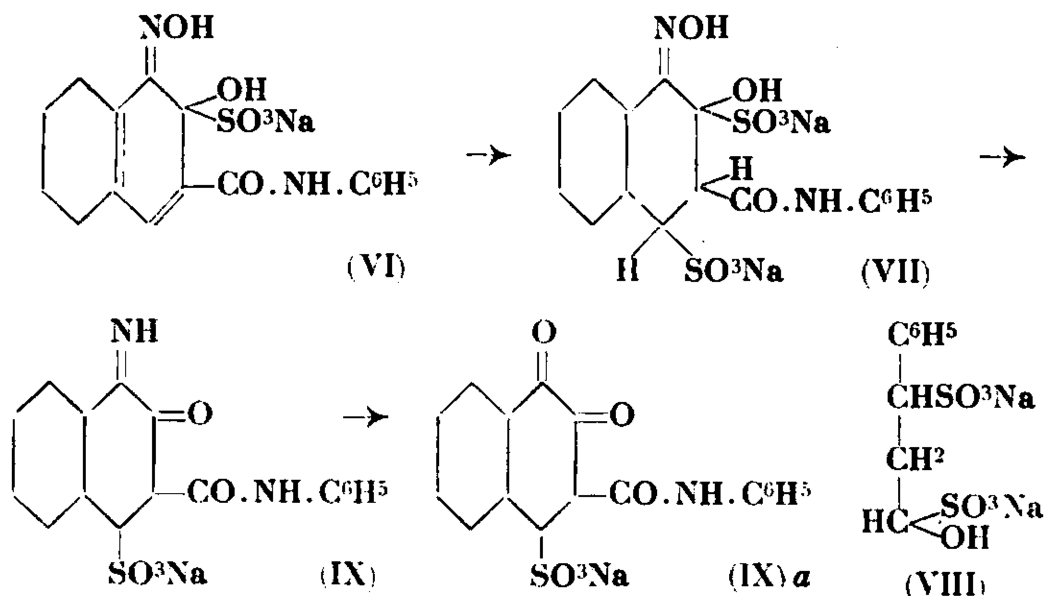


Cette déduction est contrôlée par la préparation du même acide sulfonique par l'action du bisulfite de sodium sur la 3-carbanilido-β-naphtoquinone qui réagit, dans ces conditions, comme la β-naphtoquinone non substituée (6). Elle est appuyée, d'autre part, par l'action de l'acide nitreux, qui transforme également l'acide sulfonique en oxynaphtoquinone (II), et par l'action de l'aniline et de l'oxygène de l'air, qui fournissent avec le sel sodique la carbanilido-oxynaphtoquinoneanilide (7) (IV). Celle-ci fond à 226°, et sa composition déterminée par l'analyse, a été vérifiée par celle de son produit de réduction, le 1.2-dioxy-3-carbanilido-4-anilido-naphtalène (V).

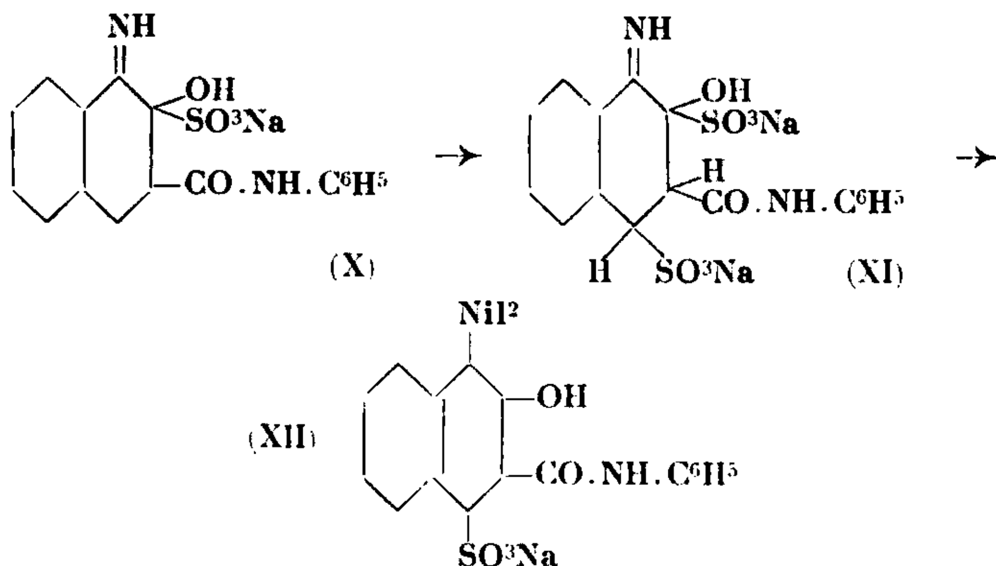
Nous pouvons conclure que le produit de réaction principal, qui résulte d'un chauffage prolongé du nitrosonaphtazol sodique, avec la liqueur de bisulfite de sodium à l'ébullition, est constitué par le sel sodique de l'acide *1.2-dioxy-3-carbanilido-4-naphtalène-sulfonique* Il est sans doute blanc normalement, mais présente la coloration jaune signalée, quand il est partiellement oxydé en quinoue sulfonée correspondante.

(6) D. R. P. 70867, *Friedländer*, t. 3, p. 503.
(7) M. Boeniger, *Loc. cit.*

Le mécanisme de réaction doit évidemment tenir compte du fait que le groupe nitroso du nitrosonaphtazol est remplacé par un groupe OH et que les eaux-mères de la liqueur de réaction dégagent avec de la soude caustique, de l'ammoniac. Il peut alors être interprété, par exemple, en supposant que la combinaison bisulfitique (VI) passe par le terme (VII) comparable au produit bisulfitique de l'aldéhyde cinnamique (VIII) (8), et qu'elle reperd, ensuite, la première molécule de bisulfite, en donnant avec les deux atomes H disponibles en 3 et 4, la quinone imide sulfonée (IX), qui en perdant de l'ammoniac (IX*a*) et en se réduisant, mène au produit final :



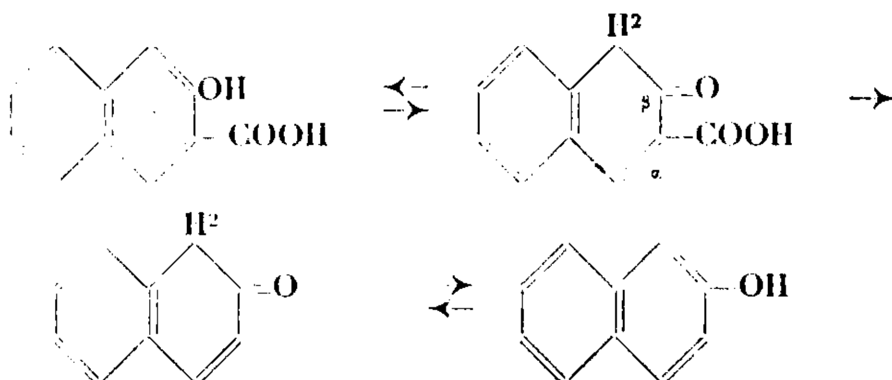
D'autre part, il y a lieu d'envisager l'éventualité d'après laquelle la combinaison bisulfitique (VI) subit en première phase une réduction en un composé de la formule (X), lequel, en additionnant, sur



(8) BETTAGNINI, *Lieb. Ann.*, 1852, t. 85, p. 271. — HEUSLER, *D. ch. G.*, 1891, t. 24, p. 1806. — KNOEVENAGEL, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 4044.

les atomes de carbone 3 et 4, du bisulfite, conduit au terme intermédiaire XI. Celui-ci, par élimination du bisulfite prélevé sur les atomes de carbone 2 et 3, et par transposition de l'atome H en 4, mène à l'acide aminonaphtolsulfonique XII, qui perd finalement de l'ammoniac et fournit le terme ultime.

Pour en revenir au dérivé bisulfitique du nitrosonaphtazol dont la formation n'a pas provoqué l'élimination du substituant en position 3, MM. Lantz et Mingasson (1) semblent considérer cette formation comme un cas particulier faisant exception apparente à la règle déjà énoncée. Ces auteurs croient devoir attribuer au dérivé bisulfitique « une constitution spéciale du fait de son importante chaîne latérale, qui est peut être susceptible de réagir sur le bisulfite de sodium ». Ils admettent « que la position 3 est généralement intéressée dans la formation des dérivés bisulfitiques ». Le cas nous paraît moins compliqué. En admettant, en effet, avec M. Woroshtzow (8*a*) pour le β-naphtol et ses dérivés, que c'est la forme cétonique tautomère qui réagit avec le bisulfite, l'acide 2-3-oxynaphtoïque, par exemple, passe dans cette réaction, à l'état d'acide β-cétocarboxylique et perd alors, conformément à la propriété caractéristique de ce genre d'acides, le groupe carboxyle en donnant du β-naphtol (9).



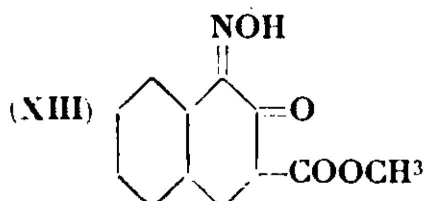
De même, il ne semble pas douteux, en se référant à l'étude relative à l'action du bisulfite sur les azo- et nitrosonaphtols de MM. Woroshtzow et Bogdanow (10), que les dérivés de cet acide 2.3-oxynaphtoïque, dans lesquels la position 1 est substituée par un groupe nitroso ou azoïque, conduisent au moment de la formation de la combinaison bisulfitique, à un acide β-cétocarboxylique instable, qui perd le groupe carboxyle. Cette déduction trouve d'ailleurs son illustration dans les résultats des essais pratiqués par MM. Lantz et Mingasson sur le dérivé nitrosé qui perd son groupe carboxyle avant sa transformation en acide amidonaphtolsulfonique.

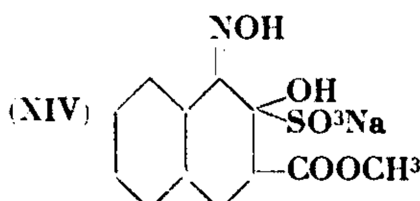
Les anilides des acides β-cétocarboxyliques, étant, au contraire, des substances stables, il n'est pas surprenant que la production de leur combinaison bisulfitique, ne soit pas accompagnée de

(8*a*) *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 58; *Ann. de Chimie* (9), 1916, t. **6**, p. 381.
(9) Bucherer, *J. prakt. Chem*, 1905, t. **71**, p. 445.
(10) *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 73.

l'élimination du groupe carbanilido, et que, dans le cas du nitroso-naphtazol, elle ne provoque pas la perte du substituant en position 3.

Nous avons pu appuyer expérimentalement ce raisonnement en combinant, dans le même ordre d'idées, un ester de l'acide nitroso-2.3-oxy-naphtoïque (XIII), au bisulfite de sodium.





La formation du dérivé bisulfitique (XIV), sans entraîner l'élimination de son substituant en position 3, cadre avec le fait que les esters des acides β-cétocarboxyliques sont des produits stables. Il convient de rappeler, à cet égard, que MM. Bucherer et Seyde (11) en essayant de faire réagir le bisulfite sur les esters de l'acide 2.3-oxynaphtoïque, avaient souligné la stabilité remarquable de ces derniers.

Le méthylester de l'acide 2.3-oxynaphtoïque se nitrose normalement, à froid, en milieu d'acide acétique glacial, avec du nitrite de sodium. Le dérivé nitrosé constitue de magnifiques cristaux jaunes qui foudent à 153-154° et se dissolvent dans les alcalis caustiques et alcooliques en changeant de couleur et en subissant à la longue une hydrolyse qui est mise en évidence par le produit jaune orangé fondant à 180° que précipite les acides. Ce point de fusion correspond, en effet, à l'acide nitroso-2.3-oxy-naphtoïque libre (12). La combinaison avec le bisulfite a été effectuée, en conséquence, par mesure de précaution, sur le dérivé nitrosé libre, en empâtant simplement celui-ci avec la liqueur de bisulfite de sodium 36° Bé et en chauffant à 45-50°. Il se produit tout d'abord une dissolution parfaite. suivie très rapidement d'une prise en masse cristalline. Cette masse essorée et desséchée donne un produit presque blanc qui purifié, par épuisement à l'alcool méthylique et précipitation à l'éther, fournit le sel sodique de la combinaison bisulfitique du méthylester de l'acide nitroso-2.3-oxynaphtoïque. Celui-ci a été caractérisé par le dosage iodométrique de l'anhydride sulfureux dégagé au moyen d'acide chlorhydrique, puis par les dosages de l'azote et du sodium. Nous avons également isolé et analysé l'acide libre.

En ce qui concerne enfin l'élimination de l'atome de chlore que subit, par le bisulfite, le 1-nitroso-3-chloro-2-naphtol, et qui s'opère sans doute également sur la forme cétonique, elle pourrait être imputée à un simple phénomène de réduction (13) allant de pair avec la transformation en acide 1-amido-2-naphtol-4-sulfonique.

(11) *J. prakt. Chem.*, 1907, t. **75**, p. 253.
(12) Kostanecki, *D. ch. G.*, t. **26**, p. 2899.
(13) Franzen et Stauble, *J. prakt. Chem.*, t. **103**, p. 352. — A. Wahl et Lantz, *Bull. Soc. Chim.*, 1923 t. **33**, p. 98.

Signalons à cet égard, entre autres, que M. Marschalk (14) obtient, en effet, à côté de l'acide 2-naphtol-4-sulfonique, du β-naphtol dans l'action du sulfite neutre sur le 3.2-chloronaphtol. Il est vrai que, d'autre part, l'atome de chlore en position 3, dans les chloro-naphtols, semble plutôt résister aux interventions réductrices (15).

La forme chlorocétonique peut, par ailleurs, pendant la transformation en amidonaphtol, communiquer un potentiel oléfinique à la double liaison, entre les atomes de carbone 3 et 4; celui-ci influencé par la présence du chlore en position 3, assurerait sur ces atomes de carbone, l'addition du bisulfite de sodium et la production d'un terme intermédiaire instable, perdant les éléments d'une molécule d'acide chlorhydrique. Cette seconde hypothèse avait d'ailleurs déjà été envisagée d'une manière semblable, par M. Marschalk (14) pour interpréter l'obtention de l'acide 2.4-naphtosulfonique dans l'action du sulfite neutre sur le 2.3-chloronaphtol.

Partie expérimentale.

Combinaison bisulfitique du 3-carbanilido-1-nitroso-2-naphtol.

« Tandis que le composé bisulfité du nitroso-β-naphtol se forme facilement, à froid, en ajoutant à la pâte de ce dernier du bisulfite de sodium et en abandonnant 12 heures, le dérivé correspondant du naphtol AS (naphtazol) demande des précautions particulières.

« Nous employons la dissolution du sel sodique de la quinone-oxime et la traitons avec du bisulfite de sodium (26 0/0 SO^2) à chaud.

« La quinoneoxime entre complètement en solution, et il se sépare à froid un précipité jaune pâle. Celui-ci est filtré et séché ».

Ces indications, sans doute trop sommaires, qui résumaient (3) les données plus détaillées du mode de préparation décrit dans la thèse de M. Langjahr (16) demandent à être complétées.

Nous nous sommes déjà étendus dans la partie théorique, sur les conditions du chauffage.

En ce qui concerne la dissolution du sel sodique de la quinone-oxime, les données plus détaillées que nous venons de mentionner, comprennent également l'emploi d'alcool, quoique celui-ci ne soit nullement essentiel ou indispensable.

La réaction, en opérant à chaud, se produit en effet, au moins aussi avantageusement, et avec de bons rendements, en portant, à la température de 40-45°, sous bonne agitation, le sel sodique de la quinone-oxime (1 partie) bien délayé dans un excès de bisulfite de sodium (10 parties) à 36° Bé (26 0/0 SO^2). Au bout de très peu de temps, la quinoneoxime entre complètement en solution et donne une liqueur foncée qui se prend rapidement en une masse cristalline plus grisâtre.

(14) *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 657.

(15) Zincke, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 3379, 3544. — D. R. P. 431165. *Friedländer*, t. **15**, p. 304.

(16) Strasbourg, novembre 1924.

Le sel sodique peut même être remplacé par le *nitrosonaphtol libre* en chauffant celui-ci à 40-45°, intimement mélangé à la liqueur de bisulfite de sodium en excès. Dans ce cas, le produit de départ orangé, sans passer en solution, entre en réaction et change de couleur au fur et à mesure de sa transformation.

La masse de réaction cristalline, après refroidissement, est essorée et desséchée, puis débarrassée du bisulfite entraîné, par épuisement à froid, avec de l'alcool méthylique absolu. La dissolution filtrée, précipite avec l'éther, la combinaison bisulfitique. Le traitement à l'alcool et à l'éther, éventuellement répété, conduit au produit cristallisé pur, presque blanc, légèrement jaunâtre et constitue le sel monosodique. Celui-ci est facilement soluble dans l'eau et fournit en solution concentrée, avec de l'acide chlorhydrique, à froid, l'acide libre qui, relativement peu soluble, se sépare, à l'état pur, sous la forme d'une poudre cristalline jaune intense.

La dissolution aqueuse de l'acide libre n'est guère stable et régénère assez rapidement le nitrosonaphtazol en dégageant de l'anhydride sulfureux.

En projetant l'acide libre dans une solution de bicarbonate de sodium, il est neutralisé et retransformé en sel monosodique. Celui-ci, par contre, se scinde immédiatement, déjà à froid, avec de la soude caustique et donne, en solution, un précipité de quinone-oxime sodique qui exclue le procédé de purification indiqué par erreur (3).

Analyses du sel sodique. — I. Subst. $6^{mgr},58$; N^2, $0^{cm^3},38$ à 18° sous 745 mm., soit N 0/0, 6.64. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^{6}N^{2}SNa$: 396,2; N 0/0, 7,07. — II. Subst., $74^{mgr},6$; SO^4Na^2, 14 mgr., soit Na 0/0, 6,08. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^{6}N^{2}SNa$: 396,2 ; Na 0/0, 5,81.

Dosage d'azote de l'acide libre. — Subst., $5^{mgr},78$; N^2 $0^{cm^3},375$ à 21° sous 760 mm., soit N 0/0, 7,53. — Calculé pour $C^{17}H^{14}O^{6}N^{2}S$: 374,28 ; N 0/0, 7,49.

L'acide 1.2-dioxy-3-carbanilido-4-naphtalènesulfonique (III).

Le mélange intime de 1 p. de sel sodique du nitrosonaphtazol ou de nitrosonaphtazol libre et 20 p. de bisulfite de sodium 30° Bé (26 0/0 SO^2), est chauffé sous bonne agitation, pendant à peu près 3/4 d'heure au reflux à l'ébullition. La liqueur entre, au bout de peu de temps en effervescence, assez rapidement calmée ; elle est séparée, en fin d'opération, par filtration à chaud, d'une petite quantité d'un résidu verdâtre insoluble. Le filtrat fournit, à peine refroidi, un abondant précipité d'un produit jaune clair cristallin qui, après refroidissement, est essoré et desséché : il représente, en poids, approximativement, la quantité du nitrosonaphtazol mis en œuvre. Les eaux-mères chauffées avec de la soude, dégagent de l'ammoniac. Afin de débarrasser le produit de réaction du bisulfite et des sous produits entraînés, on le dissout, après dessiccation, à froid dans l'alcool méthylique, où le bisulfite est pour ainsi dire insoluble, et où les sous-produits demeurent dissous, même après la reprécipitation par l'éther. Le traitement est éventuellement à répéter jusqu'à ce qu'une prise d'essai du produit reprécipité, dissoute dans

l'eau, ne dégage plus, à chaud, d'ammoniac avec la soude, ni de gaz sulfureux avec l'acide chlorhydrique.

Le produit est alors pur. Il est blanc ou jaunâtre, parfaitement soluble dans l'eau et correspond à un sel monosodique de l'acide 1.2-dioxy-3-carbanilido-4-naphtalènesulfonique, identique au sel préparé par l'action du bisulfite de sodium sur la 3-carbanilido-β-naphtoquinone, d'après les indications (17) pour l'obtention de l'acide 1.2-dioxy-4-naphtalènesulfonique; il convient toutefois de chauffer, au bain-marie, les produits mis en œuvre.

I. Subst., 7mgr,0; N^2, 0cm³,22, à 15°, sous 755 mm., soit N 0/0, 3,70. — II. Subst., 7mgr,08; N^2, 0cm³,215, à 15°, sous 742 mm., soit N 0/0, 3,51. — III. Subst., 12mgr,0; N^2, 0cm³,36, à 16°, sous 745 mm., soit N 0/0, 3,47. — IV. Subst., 33mgr,4; SO^4Na^2, 6mgr,3, soit Na 0/0, 6.11. — Calculé pour $C^{17}H^{12}O^6SN.Na$: 381,18; N 0/0, 3,67; Na 0/0, 6,03.

La purification du produit brut peut également être pratiquée avec l'alcool éthylique ou l'acétone. Dans ce dernier cas, la précipitation est à effectuer avec de l'éther de pétrole. Elle élimine les sous-produits éventuellement dissous, dès les premières fractions précipitées. Celle-ci, chauffées avec de la soude, dégagent de l'ammoniac : elles sont d'ailleurs, comme le démontre le dosage suivant, plus riches en azote que le produit pur.

Subst., 6mgr,74; 0cm³,26, à 18°, sous 750 mm., soit N 0/0, 4,47.

Les sous-produits qui demeurent dissous dans le mélange d'alcool et d'éther, fournissent des eaux-mères qui, notamment dans le cas de l'alcool éthylique, se colorent, à la longue, et plus rapidement à chaud, en rouge, en précipitant, au bout de quelques jours, un produit rougeâtre exempt de soufre. La teneur en azote de ce produit, qui se décompose à 270°, peut être rapprochée de celle de la 3-carbanilidoquinoneimide, ou plus vraisemblablement, en raison du point de décomposition élevé, d'un dérivé de poids moléculaire plus élevé.

I. Subst., 2mgr,83; N^2, 0cm³,225, à 18°, sous 755 mm., soit N 0/0, 9.26. — II. Subst., 5mgr,41; N^2, 0cm³,43, à 20°, sous 752 mm., soit N 0/0, 9,16. — Calculé pour $C^{17}H^{12}O^3N^2$: N 0/0, 9,59.

L'*acide libre* est obtenu en projetant le sel cristallisé dans l'acide chlorhydrique concentré à froid. Il se forme une poudre cristalline blanche, hygroscopique, relativement peu soluble, dans l'eau froide qui permet l'élimination complète des anions chlore et l'obtention de l'acide libre pur, parfaitement stable.

Subst., 5mgr,18; N^2, 0cm³18, à 20°, sous 751 mm., soit N 0/0, 4,0. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^6SN$: 359,18; N 0/0, 3,90.

En chauffant toutefois la solution aqueuse du sel avec de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, elle ne demeure limpide qu'au début, et se trouble rapidement, en séparant, à côté d'anions sulfuriques, un précipité jaunâtre de 1-2-dioxy-3-carbanilido-naphtalène.

(17) D. R. P. 70867, *loc. cit.*

1.2-dioxy-3-carbanilido-naphtalène (I).

Le précipité purifié donne par recristallisation dans l'alcool, puis dans la ligroïne, des aiguilles jaunâtres qui brunissent à l'air. Elles fondent à 167°.

I. Subst., 5mgr,88 ; N², 0cm³,264, à 20°, sous 750 mm., soit N 0/0, 5,16. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^{3}N$: 279,11, N 0/0, 5,02. — II. Subst., 6mgr,91 ; camphre, 0gr,1555, à 8°, soit poids mol., 299,1.

Ce même 1.2-dioxy-3-carbanilidonaphtalène est obtenu en réduisant (17*a*), soit au moyen d'hydrosulfite de sodium la solution alcoolique, soit au moyen de gaz sulfureux la solution acétique de la 3-carbanilido-β-naphtoquinone, qui vire dans ces conditions, du rouge brun au jaune, et en précipitant ces solutions avec de l'eau. Le précipité recristallisé dans le benzène fond également à 167°. Ce point de fusion demeure inchangé en faisant un mélange avec le produit provenant de la scission chlorhydrique.

I. Subst., 0gr,3468 : N², 15cm³,8, à 21°, sous 742 mm., soit N 0/0, 5,16. — II. Subst., 0gr,2953 ; N², 13cm³,5, à 20°, sous 742 mm., soit N 0/0, 5,20.

La 3-carbanilido-2-oxy-1.4-naphtoquinone (II).

Elle prend naissance dans les différentes réactions où l'acide 1.2-dioxy-3-carbanilido-1-naphtalènesulfonique (III) ou son sel échange facilement le groupe sulfonique contre le groupe hydroxyle, et subit en même temps une oxydation aux dépens, soit de l'oxygène de l'air, soit d'agents d'oxydation appropriés.

Ces phénomènes se produisent, par exemple, déjà à froid, en opérant sur la solution aqueuse du sel sodique, rendue alcaline avec un excès de soude caustique, et en ajoutant de l'eau oxygénée. La liqueur alcaline qui, primitivement jaune, fonce puis vire au verdâtre, abandonne à ce moment un précipité finalement orangé d'un sel sodique qui traité avec de l'acide chlorhydrique dilué, demeure insoluble. Il peut être recristallisé dans la ligroïne (100-150°) et fournit des cristaux jaune orangé exempts de soufre qui fondent à 202°.

Subst., 6mgr,8 ; N², 0cm³,28, à 20°, sous 759 mm., soit N 0/0, 4,79. — Calculé pour $C^{17}H^{11}O^{4}N$: 293,1 ; N 0/0, 4,78.

Le sel sodique est relativement peu soluble dans l'eau froide et peut être isolé à l'état pur.

Subst., 6mgr,7 ; N², 0cm³,26, à 18°, sous 750 mm., soit N 0/0, 4,49. — Calculé pour $C^{17}H^{10}O^{4}NNa$: 315,09 ; N 0/0, 4,45.

En opérant sans eau oxygénée, la réaction est moins nette à froid. La liqueur alcaline en se couvrant, à la surface, au contact de l'air, d'une pellicule, n'abandonne que petit à petit un précipité jaunâtre qui augmente en chauffant. L'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué en excès, provoque un virage et accentue la précipitation. Il se produit en même temps un dégagement de gaz

(17*a*) Thèse Langjahr, *loc. cit.*

sulfureux, qui est faible au début mais qui s'accuse davantage lorsqu'on abandonne la liqueur alcaline quelque temps à elle-même ou qu'on la chauffe. Elle dégage, après avoir été portée à l'ébullition, et après refroidissement, et acidulation par l'acide sulfurique dilué, du gaz sulfureux ; en introduisant celui-ci dans une solution d'iode *n*/100 que l'on titre en retour avec du thiosulfate, la quantité trouvée correspond à l'élimination, pour ainsi dire quantitative, du groupe sulfonique contenu dans le produit pur mis en œuvre.

Subst., $18^{mgr},0$; I *n*/100 $8^{cm^3},9$; SO^2 0/0, 15,84. — Calculé pour $C^{17}H^{12}O^6SNNa$: 381,18 ; SO^2 0/0, 16,81.

Le produit insoluble formé simultanément, acidulé et lavé à l'eau, puis desséché et cristallisé dans la ligroïne, fond à 202°, et est identique à l'oxynaphtoquinone obtenue par l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée, d'ailleurs, ne nécessite pas, pour son action, l'emploi d'une liqueur alcaline. Le même résultat est atteint sur la solution aqueuse du sel neutre, en chauffant à 50-60°, jusqu'à apparition d'un trouble orangé qui est rapidement suivi d'un précipité floconneux.

D'autre part, la solution aqueuse du sel neutre donne encore le même produit, lorsqu'on acidule avec de l'acide acétique et ajoute un excès de nitrite de sodium dissous dans l'eau. La liqueur portée à l'ébullition, précipite un produit orangé insoluble, exempt de soufre, qui, lavé et essoré, cristallise de la ligroïne en aiguilles jaunes fusibles à 202°.

La 3-carbanilido-2-oxy-1.4-naphtoquinoneanilide (IV).

En chauffant à l'ébullition la solution aqueuse du sel sodique de l'acide 1.2-dioxy-3-carbanilido-4-naphtalènesulfonique avec un léger excès d'aniline, il se produit, sans aucun doute avec le concours de l'oxygène de l'air, un précipité orangé insoluble, exempt de soufre, qui, essoré et desséché puis recristallisé dans l'acide acétique aqueux ou dans la ligroïne (100-150°), forme de belles aiguilles orangées fondant à 226°.

Subst., $6^{mgr},55$; N^2, $0^{cm^3},42$, à 20°, sous 759 mm., soit N 0/0, 7,46. — Calculé pour $C^{23}H^{16}O^3N^2$: 368,15 ; N 0/0, 7,61.

Sa composition est confirmée par la transformation en *1.2-dioxy-3-carbanilido-4-anilidonaphtalène* (V) qui est réalisée en réduisant la solution acétique de la quinone anilide avec du gaz sulfureux. La liqueur de réaction devenue jaunâtre donne avec de l'eau un précipité jaune clair qui, essoré et desséché, est purifié par dissolution à froid dans l'acétone et par reprécipitation au moyen d'éther de pétrole. Il en résulte des cristaux grisâtres qui commencent à se décomposer à 160° et fondent vers 200°.

Subst., $7^{mgr},6$; N, $0^{cm^3},5$, à 18° sous 758 mm., soit N 0/0, 7,70. — Calculé pour $C^{23}H^{18}O^3N^2$: 370,16 ; N 0/0, 7,57.

Le 1-nitroso-2-oxy-3-naphtoate de méthyle (XIII).

On introduit, à froid, en proportion équimoléculaire, le nitrite de sodium dissous dans l'eau (20 0/0), à une solution acétique du 2.3-oxynaphtoate de méthyle (18), (recristallisé du benzène et fusible à 75°), obtenu avec une quantité d'acide acétique glacial suffisante pour empêcher toute précipitation pendant la réaction. Il en résulte une liqueur rouge sang qui, diluée avec de l'eau, précipite le dérivé nitrosé sous la forme d'un produit jaune insoluble. Celui-ci, bien lavé à l'eau, est déjà pur. Il peut être recristallisé dans l'alcool méthylique, en prenant la précaution de ne pas chauffer trop longtemps à l'ébullition car celle-ci provoque facilement l'apparition de produits résineux. La cristallisation est, le cas échéant, à amorcer par une dilution avec de l'eau.

Le dérivé nitrosé constitue de beaux cristaux jaunes qui fondent à 153-154°.

Subst., 8^mgr,75; N^2, 0^cm3,48, à 18°, sons 740 mm., soit N 0/0, 6,27. — Calculé pour $C^{12}H^9O^4N$ (231,08): N 0/0, 6,06.

Il est soluble dans la soude caustique diluée et dans la soude alcoolique où il subit d'ailleurs, à la longue, une hydrolyse puisqu'après l'addition d'acide on obtient le dérivé nitrosé de l'acide 2.3-oxynaphtoïque fusible à 180°.

Combinaison bisulfitique du
1-nitroso-2-oxy-3-naphtoate de méthyle (XIV).

Le mélange intime de 10 g. du dérivé nitrosé libre (XIII) et de 30 cm³ de bisulfite de sodium (26 0/0 SO^2, 36° Bé) est chauffé, sous bonne agitation, au bain-marie, à 45-50°, Il donne tout d'abord naissance à une liqueur parfaitement limpide qui, au bout de quelques secondes déjà, se prend en une masse cristalline; celle-ci essorée constitue un produit presque blanc. Il est débarrassé du bisulfite entraîné, par dissolution, à froid, dans l'alcool méthylique et par précipitation avec de l'éther, en répétant éventuellement ce traitement.

Il en résulte un produit bien cristallisé, facilement soluble dans l'eau.

I. Subst., 6^mgr,06; N^2, 0^cm3,23, à 21°, sous 743 mm., soit N 0/0, 4,31. — II. Subst., 73^mgr,00; SO^4Na^2, 15^mgr,4, soit Na 0/0, 6,83. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^7NSNa$: 335,16; N 0/0, 4,18 ; Na 0/0, 6,86.

La solution aqueuse du produit pur traitée à froid, de préférence à 0°, avec de la soude caustique étendue, précipite le sel sodique du nitroso-β-oxynaphtoate de méthyle, lequel, rapidement et prudemment acidulé avec de l'acide sulfurique dilué en excès, se transforme en dérivé nitrosé libre qui fond à 153-154°.

En recueillant l'acide sulfureux, qui est libéré en même temps,

(18) H. Gradenwitz, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 26. — E. Strohbach, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 4153. — H. Meyer, *Mon. Chem.*, 1901, t. **22**, p. 791.

dans un excès d'une solution d'iode $n/100$, le titrage en retour, avec du thiosulfate, permet de contrôler la composition de la combinaison bisulfitique.

Subst., 10mgr,62 ; 6cm³,1, I $n/100$, soit SO^3 0/0, 18,4. — Calculé pour $C^{13}H^{10}O^7NSNa$: SO^3 0/0, 19,12.

Nous aboutissons, d'autre part, à l'acide libre de la combinaison bisulfitique en opérant comme nous l'avons fait pour l'obtention du sel, mais en dissolvant le produit de réaction qui s'est pris en masse cristalline, dans un peu d'eau et en l'additionnant, à froid, d'un excès d'acide chlorhydrique. La liqueur se colore petit à petit en rouge violet et sépare un précipité de la même couleur. Celui-ci filtré après 24 heures, donne un filtrat qui dépose à nouveau une masse rougeâtre soluble dans l'alcool méthylique. La solution obtenue, après avoir été décolorée par du noir animal, est précipitée avec de l'éther. Il en résulte des cristaux d'acide libre.

Subst., 6mgr,58 ; N^2 0cm³,265, à 23°, sous 732 mm., soit N 0/0, 4,47. — Calculé pour $C^{13}H^{11}O^7NS$: 313,17 ; N 0/0, 4,47.

La composition de cet acide libre a été contrôlée par le dégagement de gaz sulfureux obtenu en acidulant une solution aqueuse de l'acide pur traitée préalablement avec de la soude caustique.

N° 79. — Dosage de l'éther éthylique en présence d'eau, d'alcool et d'aldéhyde; par A. LALANDE.

(15.3.1932.)

L'éther est entraîné par un courant gazeux barbotant dans la prise d'essai. L'alcool et l'aldéhyde qui l'accompagnent sont absorbés dans une solution fortement alcaline et concentrée de manganate de potassium. L'éther est ensuite dosé soit par oxydation au bichromate acide, soit par combustion sur l'oxyde de cuivre. Dans ce dernier cas on emploie un courant d'oxygène.

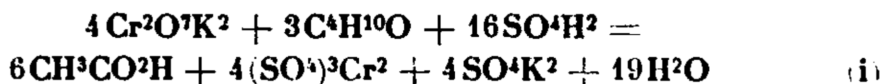
La détermination des diagrammes d'équilibre du système eau-alcool-éther nous a amenés à mettre au point la méthode d'analyse que nous décrivons ici.

En principe le dosage d'un mélange ternaire peut s'effectuer en mesurant deux des propriétés physiques du complexe à analyser. Il suffit d'avoir préalablement déterminé, à l'aide de mélanges synthétiques, les diagrammes représentatifs de ces propriétés. [Voir en particulier (1 à 4)]. Dans le cas du système qui nous intéresse, les courbes de niveau correspondant aux propriétés facilement accessibles (densités, indices de réfraction, etc...) se coupent sous des angles trop aigûs pour que leur intersection soit définie avec précision. D'autre part ces méthodes nécessitent des quantités importantes du mélange. Enfin, ces procédés exigent, pour la plupart,

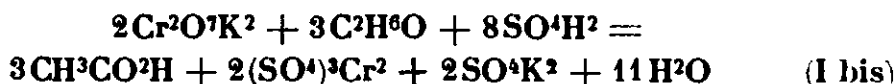
(1) Desmaroux, Mémorial des Poudres, 1924, t. 21, p. 211.
(2) Marqueyrol et Goutal, Mémorial des Poudres, 1922, t. 19, p. 369
(3) Perkins, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1917, t. 9, p. 521.
(4) Mallinckrodt et Alt. *Ind. Eng. Chem.*, 1916, t. 8, p. 807.

une manipulation prolongée à la température ambiante : des détitrages sont alors à redouter lorsque l'on a affaire à un produit aussi volatil que l'éther.

L'analyse chimique (5 à 8) échappe à ces inconvénients mais dans le procédé le plus couramment employé, l'éther est dosé par différence : l'alcool est titré par la méthode de Fischer (9), au nitrite d'éthyle, et la somme [éther + alcool] transformée en acide acétique par une solution de bichromate de potassium très concentrée et fortement acidulée par l'acide sulfurique. Les réactions correspondantes s'écrivent :



$$4\,Cr^2O^7K^2 + 3\,C^4H^{10}O + 16\,SO^4H^2 = 6\,CH^3CO^2H + 4\,(SO^4)^3Cr^2 + 4\,SO^4K^2 + 19\,H^2O \qquad (I)$$



$$2\,Cr^2O^7K^2 + 3\,C^2H^6O + 8\,SO^4H^2 = 3\,CH^3CO^2H + 2\,(SO^4)^3Cr^2 + 2\,SO^4K^2 + 11\,H^2O \qquad (I\ bis)$$

L'excès de bichromate est dosé par iodométrie.

Admettons que le mélange à analyser contienne a mol. d'éther pour 100 mol. de la somme alcool + éther ; désignons par α et β les limites supérieures d'erreurs relatives commises dans les deux dosages précédents, un calcul simple montre que l'erreur sur l'éther dosé pourra atteindre en valeur relative :

$$\varepsilon_a = \beta + (\alpha + \beta)\,\frac{100 - a}{2a} \qquad (II)$$

supposons par exemple que $a = 10$, c'est-à-dire que sur 100 mol. d'alcool et d'éther contenues on n'ait que 10 mol. d'éther, l'erreur relative sur la détermination de l'éther pourra atteindre $\beta + 4{,}5\,(\alpha + \beta)$.

Même si α et β étaient extrêmement petits (0,2 0/0 par exemple) l'erreur relative maxima sur le titre en éther serait considérable (2 0/0).

Il serait donc nécessaire d'avoir pour les deux méthodes décrites une très bonne approximation. Or, suivant la température atteinte, l'ordre d'addition des réactifs et l'acidité finale, l'oxydation de l'alcool et de l'éther en acide acétique par le bichromate est incomplète ou dépassée.

Nous avons systématiquement appliqué la méthode à des solutions contenant des quantités bien déterminées d'éther. De petites ampoules à pointe effilée sont tarées, remplies d'éther, fermées à la lampe et tarées à nouveau. On les introduit dans des fioles bouchées contenant un peu d'eau refroidie à zéro où on les casse par agitation et où on effectue le dosage presqu'aussitôt.

Parmi les résultats que nous avons obtenu, nous citerons seulement les suivants (1°) et (2°) dont la divergence est caractéristique.

1° Un mélange contenant effectivement $0^{gr},321$ d'éther dans 10 cm³ d'eau et pas d'alcool est additionné de 25 cm³ de solution concen-

(5) Chenel, Mémorial des Poudres 1926, t. **22**, p. 145 ; 1928, t. **23**, p. 4.
(6) Newman, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1924, t. **43**, p. 285.
(7) Szebbrenyi, *Zeit. anal. Chem.*, 1915, t. **54**, p. 409.
(8) Desvergne, *Moniteur Sci.*, 1921, t. **11**, p. 145.
(9) Fischer et Schmidt, *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 693 ; t. **59**, p. 679.

trée de bichromate, puis sans précautions spéciales de 50 cm³ d'acide sulfurique pur. On abandonne 20 min., étend d'eau à à 250 cm³ et titre sur une partie aliquote. On trouve : 0gr,359 d'éther.

2° Un mélange contenant effectivement 0gr,258 d'éther dans 50 cm³ d'eau et pas d'alcool est additionné de 25 cm³ de solution concentrée de bichromate, puis en refroidissant dans la glace de 50 cm³ d'ac. sulfurique ajouté goutte à goutte. En achevant l'opération comme ci-dessus on trouve 0gr,232 d'éther.

Il n'a pas été possible de réaliser des conditions opératoires telles que les formules (I) et (I *bis*) représentent quantitativement la réaction pour des valeurs variables du titre en éther de la prise d'essai. Tout-au-plus, peut-on, en procédant toujours de façon identique, et en s'arrangeant pour avoir une acidité finale de 50 0/0 en acide sulfurique, attribuer à la solution titrée de bichromate (ou à la solution de thiosulfate) un coefficient empirique qui fournira la quantité d'acide acétique formé à ± 2 0/0 près (tableau I) :

TABLEAU I.

Masse réelle d'éther m_1	Masse d'éther trouvée m_2	$k = \frac{m_2}{m_1}$		$\frac{Km - k}{Km}$
0.248_4	$0,276_4$	$1,11_3$		+ 0,013
0.238_1	0.267_4	1.12_2	moyenne	+ 0,021
0.20[illegible]	0.220_0	1.08_1		— 0,017
0.273_0	$0,295_7$	1.08_3	Km =	— 0,015
0.250_8	$0,276_7$	$1,10_3$		0,012
0.27[illegible]	0.290_0	1.09_3	$1,09_0$	— 0.006
0.240_7	$0,257_3$	1.06_0		— 0,028

m_1 est la masse d'éther réellement présente ; m_2 la masse d'éther calculée d'après l'équation (I) et les résultats des dosages qu'on effectuait de la façon suivante : La prise d'essai est additionnée de 25 cm³ d'une solution très concentrée de bichromate de potassium puis d'un volume d'acide sulfurique égal au volume résultant. Cette dernière addition est faite par petites portions en agitant.

Lorsqu'on oxyde au lieu d'éther en solution dans l'eau, une solution d'éther et d'alcool, l'erreur maxima sur l'éther s'exprime par la formule (II).

On voit sans peine que la même méthode d'oxydation sera beaucoup plus avantageuse si on l'applique à l'éther seul, après séparation de l'alcool, surtout lorsque le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{éther}}$ est grand.

C'est ce que nous avons réalisé dans un premier procédé :

Principe. — L'éther est entraîné dans un courant gazeux et séparé de l'alcool par barbotage à froid dans une solution concentrée de manganate de potassium fortement alcalinisée par de la potasse (*). Il est ensuite absorbé et oxydé dans du bichromate de potassium acide, dont l'excès sera dosé par iodométrie.

Mode opératoire. I. — Le mélange à doser, qui doit contenir environ 0,3 d'éther, est introduit en prenant les précautions nécespour éviter le détitrage (refroidissement, rapidité de manipulation) dans le petit flacon A (*fig.* 1). Un courant d'air aspiré par la

(*) Signalons que nous avons essayé sans succès comme absorbants de l'alcool le chlorure de calcium et le sodium en fils.

trompe F entraîne l'éther et le fait passer dans un tube Maquenne B, contenant le permanganate, où l'alcool est absorbé. L'oxydation de l'éther se fait dans le barboteur C contenant 25 cm³ de bichromate concentré et 25 cm³ d'acide sulfurique. Le dispositif D D' est un régulateur du courant d'entraînement.

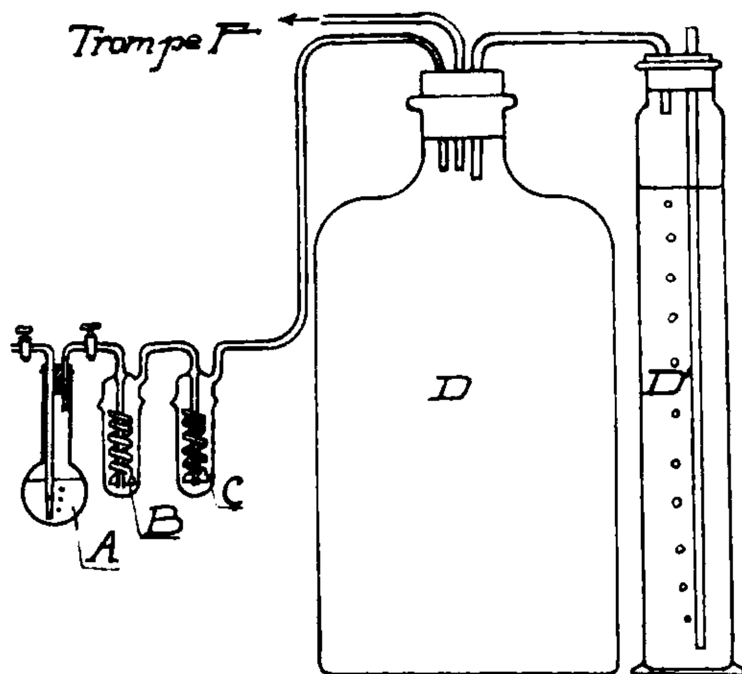


Fig. 1.

On peut faire passer dans le ballon A quatre ou cinq bulles par seconde. En trois heures l'opération est terminée. Il ne reste plus qu'à soutirer le bichromate et à en titrer l'excès.

Nous avons vérifié d'abord que dans ces conditions l'absorption de l'alcool était quantitative. A cet effet on a placé en A quelques cm³ d'une solution hydro-alcoolique à 20 0/0 en alcool et on a opéré comme nous l'avons dit. L'expérience répétée quatre fois a mis en évidence l'absorption complète de l'alcool, le bichromate n'ayant subi aucune réduction.

Les résultats sont représentés dans le tableau II. La constance de *k* est meilleure que dans les expériences du tableau I.

Cela tient sans doute au mode d'introduction de l'éther dans le milieu oxydant qui reste mieux identique à elle-même d'une expérience à l'autre.

TABLEAU II.

m_1 réelle	m_2 calculée	$k = \frac{m_2}{m_1}$		$\frac{Km - k}{Km}$
$0,256_6$	$0,275_3$	1,073	moyenne Km = 1,071	0,002
$0,243_0$	$0,257_2$	1,059		— 0,011
$0,261_2$	$0,279_3$	1,069		— 0,002
$0,310_0$	$0,331_4$	1,070		— 0,001
$0,292_0$	$0,319_3$	1,090		+ 0,018
$0,347_0$	$0,372_7$	1,074		+ 0,003
$0,271_3$	$0,291_1$	1,072		+ 0,001
$0,161_6$	$0,171_1$	1,059		— 0,011
$0,272_5$	$0,293_4$	1,076		+ 0,004

II. — Pour des mesures plus précises nous avons remplacé ce mode de dosage de l'éther, par une combustion sur l'oxyde de cuivre, tout en conservant le même procédé d'absorption pour l'alcool.

L'inconvénient de la technique ainsi modifiée est sa durée.

Le tube absorbeur B est joint (*fig.* 2) à un tube à combustion P par l'intermédiaire d'un serpentin refroidi G, fait d'un tube capillaire d'un mètre de long. Sa présence est indispensable pour écarter tout danger d'explosions lors de l'arrivée du mélange tonnant d'éther et d'oxygène dans la zone chaude. A la sortie du tube à oxyde de cuivre, le courant gazeux se déssèche dans un tube Q à

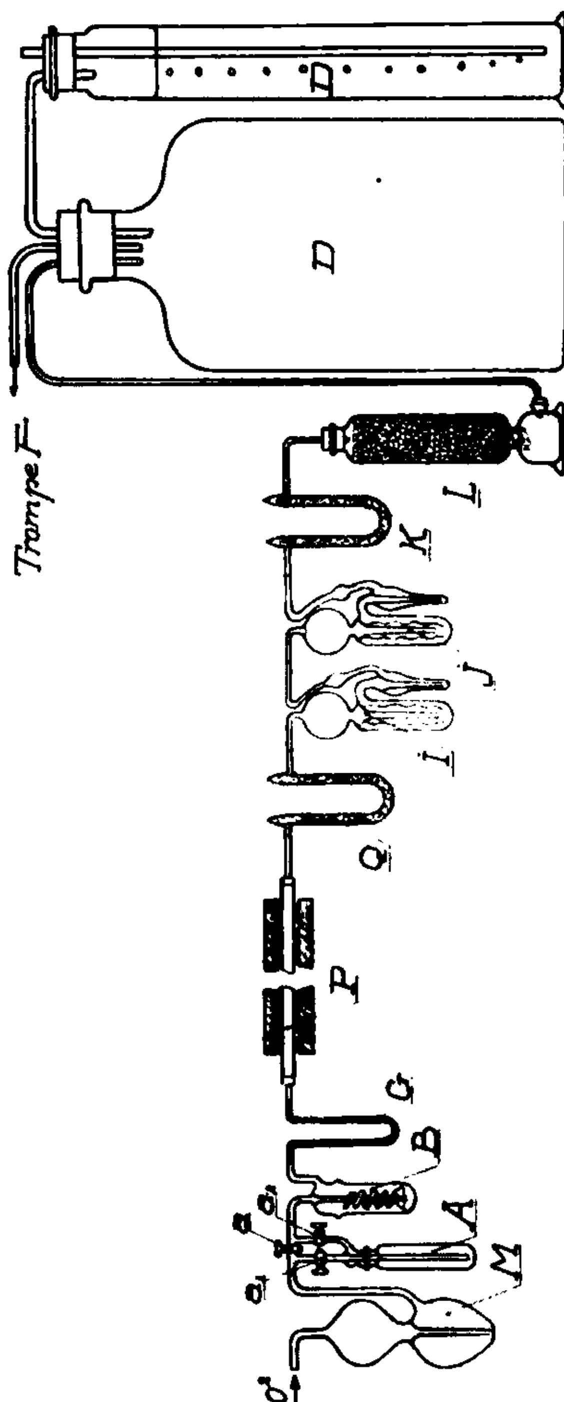


Fig. 2.

ponce sulfurique puis le gaz carbonique est absorbé dans deux barbotteurs de Vigreux I et J disposés en série, contenant de la potasse en solution aqueuse à 50 0/0. Un tube à ponce taré K fait suite à ceux-ci afin d'arrêter la vapeur d'eau entraînée. L'augmentation de poids des trois absorbeurs I, J, K (*) mesure le poids de gaz carbonique formé. Une colonne de ponce sulfurique L protège le tube K contre la vapeur d'eau provenant de la trompe et de l'atmosphère.

On s'arrange pour que la prise d'essai contienne à peu près 0gr,3 à 0gr,8 d'éther (sans oublier que la quantité d'alcool en présence ne doit pas être trop considérable pour la totalité du mélange oxydant en B). On fait passer d'abord un courant d'oxygène purifié dans trois barbotteurs à potasse M (dont un seul est représenté sur la figure) par le tube a, les robinets a_1 et a_2 étant fermés et, à l'aide d'une rampe à gaz ou, mieux, d'un four électrique porte aux environs de 600° à 700° la température du tube à combustion.

Une demi-heure après, on sépare les trois absorbeurs I, J, K qu'on tare rapidement et qu'on remet en circuit. On règle le débit gazeux à une bulle par seconde environ en s'arrangeant pour que l'intérieur de l'appareil soit en légère dépression par rapport à l'atmosphère, puis on ouvre les robinets a_1 et a_2 en fermant le robinet a.

Au bout de huit heures, ou plus simplement après avoir laissé le courant d'oxygène pendant une nuit on arrête le passage du gaz et tare rapidement les absorbeurs. On les remet en circuit et on les pèse à nouveau d'heure en heure jusqu'à cessation de variation de leurs poids.

Les résultats de cinq analyses sont donnés dans le tableau III. On voit que les masses d'éther réelles sont systématiquement supérieures de 0,5 à 1,2 0/0 aux masses déterminées analytiquement.

En affectant les résultats d'analyse d'une correction de 1 0/0 on aura un résultat exact à ± 0,5 0/0 près.

TABLEAU III.

m_1 vrai	m_2 analytique	$\varepsilon\ \frac{m_2 - m_1}{m_1}$
$0,290_5$	$0,287_6$	— 0,010
$0,392_4$	$0,388_7$	— 0,010
$0,560_7$	$0,553_5$	— 0,012
$0,534_4$	$0,531_5$	— 0,006
$0,406_7$	$0,401_9$	— 0,011

N° 80. — Effet Raman dans les composés terpéniques. II. Sur quelques terpènes monocycliques; par G. DUPONT, P. DAURE et J. LÉVY.

(20.3.1932.)

Dans un précédent mémoire (1) nous avons indiqué les spectres Raman caractéristiques de quelques terpènes bicycliques et montré l'intérêt que la connaissance de ces spectres pouvait apporter dans

(*) La variation de poids du 2e Vigreux est toujours très faible.
(1) *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 40, p. 1401.

l'étude des mélanges terpéniques et de leurs réactions.

Dans le mémoire présent, nous étendons notre étude à une série de terpènes monocycliques et à leurs produits d'hydrogénation et de désbydrogénation.

A. — *p-Cymène.*



Le *p*-cymène étudié ici a été obtenu, par la méthode classique (2), en chauffant du camphre avec de l'anhydride phosphorique, et en rectifiant le produit à plusieurs reprises; les caractéristiques étaient les suivantes :

$$\text{Eb.} : 174\text{-}175° ; \quad d_{15} = 0{,}8640 ; \quad n_D^{15} = 1{,}4930.$$

Le spectre obtenu est indiqué dans le tableau I.

TABLEAU I. — Cymène.

Longueur d'onde	Fréquence Raman (1)	Intensités (2)	Observations
4358,3 Å (*)	00	—	(*) raie excitatrice
{ 4399,0	{ 217,0	b. 1	
{ 4403,0	{ 237,0		
17,0	310,0	f. 1	
35,9	406,0	f. 1	
44,6	445,0	a. n. 2	
4484,3	644,5	n. 6	
4517,4	**807,0**	**a. n. 10**	
20,0	820,0	a. n. 5	
23,2	836,0	f. 1	
35,1	893,5	f. 2	
47,7	955,0	f. 1	
57,9	1004,5	a. n. 3	
70,3	1063,5	f. 3	
79,9	1109,5	f. 2	
88,4	1150,0	f. 1	
4596,1	1186,5	n. 4	
4601,5	**1212,0**	**n. 12**	
22,1	1308,5	f. 2	
{ 36,6	{ 1376,4	f. 3 } **	(**) doublet
{ 37,8	{ 1383,0	f. 3 }	
{ 53,0	{ 1452,0	b. 2	
{ 56,1	{ 1466,5		
4488,4	**1615,0**	**f. 12**	
4981,5	2870	f. 2	
4994,1	2920,5	f. 1	
5004,2	2960,5	f. 2	
5025,0	3044,0	a. n. 2	

(1) Rappelons que l'on entend par " fréquence Raman " la différence entre la fréquence, en nombre d'ondes au centimètre, de la raie excitatrice et celle de la raie observée, différence indépendante de la longueur d'onde de la raie excitatrice.

(2) Les abréviations signifiant ; t. n. : raie très nette ; n. : nette ; a. n. : assez nette ; f. floue ; b. : bande. Les nombres caractérisent les intensités.

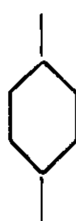
(2) FITTICA, *Ann.*, t. 172, p. 307.

La raie 1615,5 très intense, paraît être la superposition de plusieurs raies correspondant aux trois doubles liaisons du cymène ; mais ces raies sont très voisines, sinon confondues comme dans le benzène.

B. — *Limonène, carvomenthène, menthane.*


Limonène.


Carvomenthène.


Menthane.

Le *limonène* étudié a été extrait par nous de l'essence de térébenthine de pin pignon (Pinus Pinea) par deux distillations successives à la colonne Dupont (3).

Il présentait les constantes physiques suivantes :

Rotations sur 10 cm (raies de l'arc au mercure) :

$$\alpha_{578} = -107°,64 ; \alpha_{546} = -122°,67 ; n_D^{15} = 1,4753 ; d_{15} = 0,8496$$

Il a été caractérisé chimiquement par son tétrabromure fondant à 103°,5-104°.

Le *carvomenthène* a été obtenu par hydrogénation du limonène précédent à l'aide de noir de platine par la méthode indiquée par Vavon (4). Ses constantes physiques étaient les suivantes :

$$Eb_{758} : 176°\text{-}178° ; n_D^{15} = 1,4585 ; d_{15} = 0,8310$$

$$\text{Rotation sur 10 cm. : } \alpha_{578} = -98°,91 ; \alpha_{546} = -102°,68$$

Nous donnons dans le tableau II les spectres Raman de ces carbures. MM. Lespieau et Bourguel (5) ont déjà étudié ces spectres et publié leurs résultats. Nous croyons cependant utile d'indiquer ici ceux obtenus par nous avec un appareil plus dispersif que celui utilisé par les précédents auteurs.

Nous remarquerons que la saturation de la liaison extra-nucléaire influe peu sur le reste de la molécule. Cette saturation, dans le limonène, fait disparaître la raie correspondant à une double liaison, mais le reste du spectre coïncide sensiblement dans les 2 corps.

Menthane. — M. Vavon (*loc. cit.*) a signalé que l'hydrogénation du limonène pouvait être poussée jusqu'au menthane à l'aide d'un noir de platine actif. L'échantillon de platine que nous possédons ne nous a pas permis de dépasser le stade du carvomenthène. M. Vavon a obligeamment mis à notre disposition un échantillon de menthane obtenu par lui ; il possédait les constantes physiques suivantes :

$$Eb_{750} : 167°\text{-}168°,5 ; d_{15} = 0,8110 ; n_D^{15} = 1,4450 ; \alpha_{578} = -1°,12$$

(3) G. Dupont. Les essences de térébenthine, p. 139 (Masson, édit.).
(4) Vavon *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 15, p. 283.
(5) Lespieau et Bourguel, *Bull. Soc. Chim.*, t. 47, p. 1374.

TABLEAU II.

I. — Limonène			II. — Carvomenthène		
Longueur d'onde	Fréquence Raman	Intensité	Longueur d'onde	Fréquence Raman	Intensité
4417,6	208,0	a. n. 1	4420,3	322,0	f. 1
22,0	320,0	a. n. 2	39,0	416,0	f. 1
26,0	350,0	f. 1	42,6	435,0	f. 1
42,0	432,0	a. n. 2	44,0	442,0	f. 1
49,7	470,5	f. 1	54,2	493,0	a. n. 1
53,7	490,5	f. 2	60,0	522,0	f. 2
60,2	524,0	a. n. 4			
64,3	544,5	a. n. 2	66,0	553,0	f. 1
83,3	639,0	n. 2			
88,0	662	n. 1			
4496,0	702	f. 2			
4507,1	**756,5**	**a. n. 10**	**4508,5**	**763,5**	**a. n. 8**
13,7	789,5	a. n. 4	12,7(*)	784,5	a. n. 3
15,7	799,5	a. n. 4	15,6	799,0	a. n. 3
34,3	895,0	f. 3	27,7	857,5	f. 3
40,0	918,0	f. 2	40,0	918,0	f. 2
48,0	956,0	f. 1	46,9	951,5	f. 3
56,0	995,0	f. 1	59,7	1012,5	b. 1
61,1	1019,5	b. 2	61,0	1019,0	f. 1
68,2	1054,0	f. 2			
73,6	1080,0	a. n. 3	70,0	1062,0	b. 2
81,0	1115,0	a. n. 3	79,0	1104,5	b. 2
4589,3	**1154,5**	**a. n. 5**	4589,6	1156,0	b. 3
4600,0	1205,0	b. 1	4603,3	1220,5	f. 1
18,6	1293	f. 2	09,9	1251,5	
22,6	1311	f. 2	18,9	1294,5	f. 2
27,3	1333,5	f. 2	22,4	1310	a. n. 3
34,8	1368	b. 5	33,2(**)	1361	f. 1
37,1	1380		35,7	1372,5	f. 4
41,0	1397	f. 2			
49,3	1435,5	**b. 15**	48,1(***)	1429,5	f. 10
53,6	1455,5		51,3	1444,5	f. 8
4602,1	**1647,0**	a. n. 15	55,5	1464	f. 4
4702,1	**1667,5**	a. n. 15	4703,0	**1681**	**a. n. 8**
4973,0	2834	f. 2	4972	2831	f. 1
78	2856	f. 1			
83,9	2880,5	f. 3	4982,3	2873,5	b. 3
4991,0	2908	b. 4			
4995	2924		4993,4	2917	f. 2
5005	2964	f. 2	5002	2952	b. 2
26,2	2048	a. n. 2	5005,4	2964	

(*) Doublet. (**) Doublet (***) Bande dédoublable.

Le spectre de ce menthane est donné dans le tableau III, col. 1. Nous avons, d'autre part, obtenu deux autres échantillons de menthane par des voies différentes.

Le 2me échantillon (tableau III, colonne 2), a été obtenu par hydrogénation du carvomenthène, à l'aide du nickel réduit à une température ne dépassant pas 180°. Même à cette basse température, le produit, débarrassé des dernières traces de carvomenthène par oxydation permanganiqne, s'est trouvé toujours souillé de cymène, caractérisé par la présence de toutes les raies fortes de ce carbure : 1615, 1212, 807 et 644.

Cet exemple montre la sensibilité et l'utilité de la méthode d'analyse spectrale pour caractériser certaines impuretés que les méthodes chimiques permettraient très difficilement de déceler.

I. — Hydrogénation du limonène au noir de platine (Vavon)

λ	N	I
4412,9	283,0	f. 2
16,6	202	f. 1
21,1	326	f. 2
37,8	410	f. 1
50,3	473,5	b. 2
54,1	492,5	b. 1
81,2	629	a. n. 3
83,9	642,5	f. 1
4496,3	703,5	f. 1
4507,9	760,5	a. n. 8
09,3	767,5	a. n. 5
12,3	782,5	
16,0	801,0	f. 3
19,0	815,0	f. 2
26,3	850,5	f. 1
28,1	859,5	a. n. 4
47,3	953,5	a. n. 4
63	1029	a. n. 5
68,3	1054,5	b. 5
69,9	1061,5	f. 5
76,7	1065,0	f. 5
80,5	1112,5	f. 2
89,9	1157,5	f. 2
93,4	1174,0	f. 4
4599,5	1200	f. 4
4709,4	1248	f. 1
12,0	1261	f. 5
29,2	1342	f. 4
32,6	1358	f. 4
49,9	1438,5	f. 10
4654,5	1459	f. 12
4976,6	2851	a. n. 6
81,8	2872	a. n. 6
88	2896	f. 4
4995,7	2927	f. 4
5003	2936	f. 4
25,5	3045	a. n. 1
5044,5	3120	f. 1

II. — Hydrogénation du carvomenthène sur nickel réduit à 180°

γ	N	I	Observations
4412,5	281,5	f. 2	m
16,7	302,5	—	m
21,5	328,5	f. 1	m
32	381	—	m
35,7	399,5	f. 2	?
44	442	f. 1	?
50	472	f. 2	m
80,5	625,5	a. n. 3	m
4481,0	643,5	a. n. 3	m — c
4507,8	760	a. n. 10	m
12,4	783	a. n. 3	c
17,0	806	a. n. 4	
27	854	f. 3	m
34,5	890,5	f. 1	c
47	952	a. n. 5	m
62	1024	f. 5	m
69	1058	f. 8	m — c
76,5	1093,5	f. 3	m
80,5	1112,5	f. 3	m
{ 89,0 }	{ 1153 }	—	
{ 4594 }	{ 1176 }	b. 5	m
4600	1205	a. n. 4	m — c
10	1252	f. 6	m
{ 28,0 }	{ 1336 }	b. 4	m
{ 31,7 }	{ 1353,5 }		
35,7	1372,5	f. 1	
{ 49 }	{ 1424 }	a. n. 12	m
{ 55 }	{ 1462 }	a. n. 15	m — c
4688	1613	f. 2	c
4976	2849	a. n. 10	m
81	2868	—	m
87	2899	f. 8	m
4993	2916		m
5003	2956	f. 6	m — c
24	3040	a. n. 2	m
5045	3122	a. n. 1	m

(m = raie du menthane)
(c = raie du cymène)

III. — Action de l'eau sur le magnésien du chlorure de menthyle

γ	N	I	Observations
4413,7	287,5	a. n. 2	
38	411		
50,4	474,0	b. 1	
81,1	628,5	f. 1	
4497,5	709,5	f. 1	
{ 4508,2 }	{ 762,0 }	a. n. 4	2 raies ?
{ 4509,5 }	{ 768,5 }	a. n. 4	
4528,2	860	f. 2	
47,9	955,5	a. n. 2	
4562,1	1024,5	—	
4571	1067	a. n. 2	
4593,5	1174,5	b. 2	
{ 4609,6 }	{ 1250 }	b. 3	
{ 12,2 }	{ 1262 }	b. 3	
30,1	1346,5	f. 2	
49,5	1436,5	f. 3	bande dédoublable
4655,5	1464,5	f. 4	
4977,5	2854	b. 6	
4982	2872	b. 6	
{ 4988 }	{ 2896 }	b. 4	
{ 5002 }	{ 2952 }	b. 4	
{ 03 }	{ 2956 }	b. 6	
{ 07,5 }	{ 2974,5 }	b. 6	
26,5	3049,5	n. 1	
47,0	3130,0	n. 1	

Le 3e échantillon (tableau III, col. 3) a été préparé par un de nos collaborateurs, M. Gachard, par l'action de l'eau sur le magnésien du chlorure de menthyle; le produit est ensuite distillé sur le sodium et hydrogéné par le noir de platine (ce qui le débarrasse de la majeure partie des menthènes contenus); on traite enfin par le permanganate qui oxyde les composés éthyléniques restants (9 0/0 environ).

$$Eb_{16} : 59°,5 ; n_D^{18} = 1,4415 ; d_{14,5} = 0,800$$

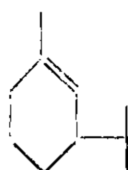
La faible quantité de produit obtenue (8 cm³) ne nous a pas permis d'obtenir un spectre aussi net que celui des premiers échantillons, cependant, on retrouve, avec toute la précision que l'on peut demander aux mesures faites sur ce spectre, les raies caractéristiques du spectre 1. Il ne semble pas qu'il y ait, dans ce spectre, de raies étrangères.

L'échantillon 3 paraît donc être du menthane assez pur. Il semble même plus pur que l'échantillon 1, car, dans celui-ci nous observons un doublet assez fort (1054,5-1061,5) qui semble absent du spectre 3. Ce doublet paraît attribuable à une impureté, celle-là même, sans doute, qui donne à cet échantillon un pouvoir rotatoire notable.

Sous ces réserves, relatives au doublet 1054,5-1061,5, nous considérerons le spectre de l'échantillon 1 comme spectre type du menthane. Nous ferons remarquer que la saturation de la double liaison intranucléaire du carvomenthène semble avoir, contrairement à celle d'une liaison extérieure, une assez grosse influence sur la structure de la molécule; non seulement la raie correspondante a disparu dans le spectre, mais celui-ci est assez fortement modifié.

C. — *Sylvestrène*; Δ^1-*m-menthène*.


Sylvestrène.


Δ^1.*m*.menthène.

Le *sylvestrène* a été obtenu à partir du carène extrait de l'essence du Pinus Longifolia. L'acide chlorhydrique transforme ce carène en un mélange de dichlorhydrate de limonène et de dichlorhydrate de sylvestrène. Par lavages répétés du mélange solide obtenu dans l'alcool froid, on peut débarrasser le chlorhydrate de sylvestrène moins soluble de celui de limonène (F. 72-73° ; $R^t = 15$ 0/0).

Ce chlorhydrate a été traité par l'aniline à 100° (6); le produit de la réaction, précipité par l'eau et lavé à l'eau acidulée, a donné du sylvestrène. Après deux distillations, ce carbure possédait les caractéristiques suivantes :

$$Eb : 173°\text{-}175° ; \text{Rotat. sur 10 cm.} : \alpha_{578} = +65°,52 ; n_D^{15} = 1,4790 ;$$
$$d_{15} = 0,8504$$

(6) WALLACH, *Ann.*, t. 280, p. 243.

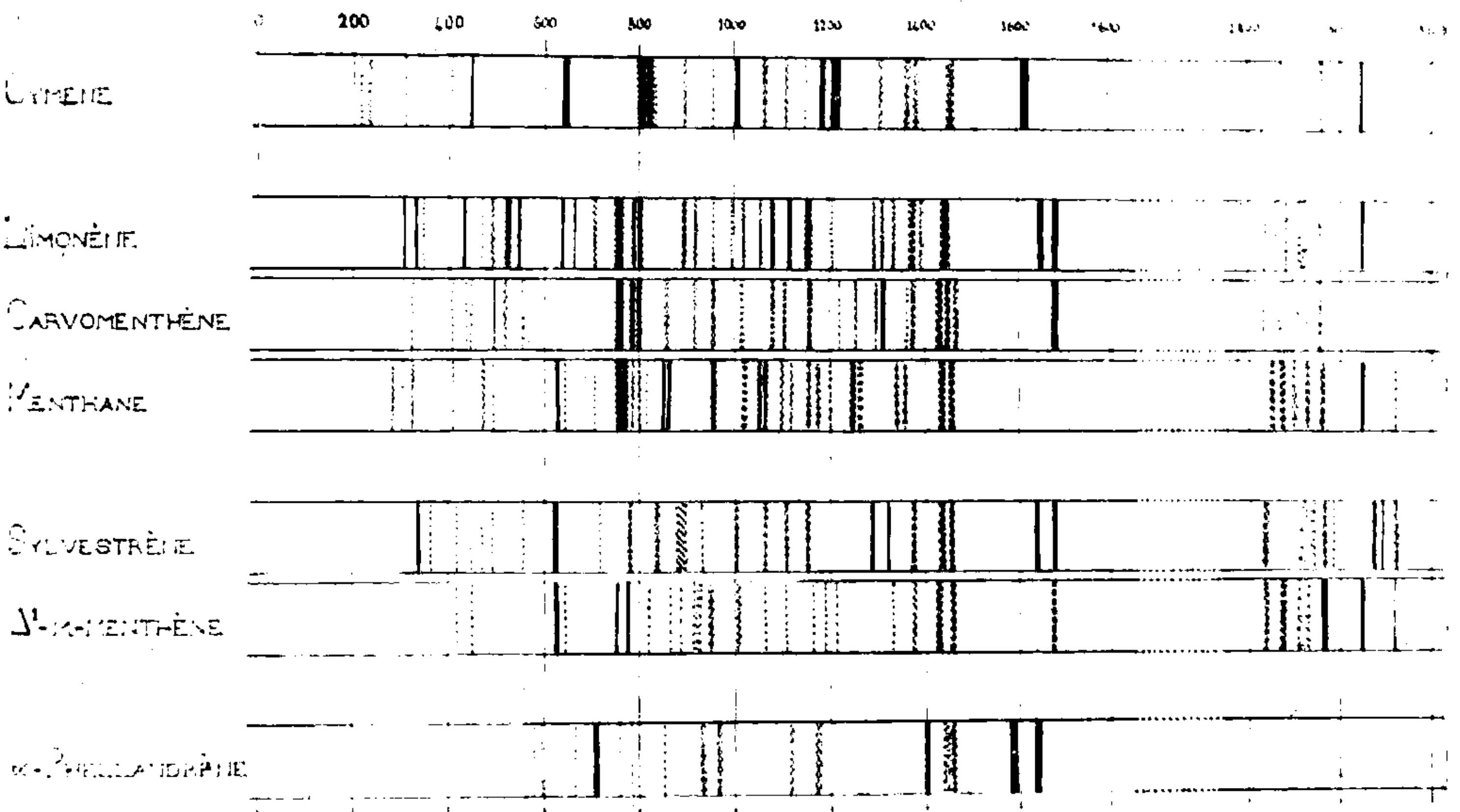

TERPENES MONOCYCLIQUES
SPECTRES RAMAN
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
LIMONÈNE
CARVOMENTHÈNE
SYLVESTRÈNE

Fig. 1.

Ce carbure donnait avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique la coloration bleue intense (7), caractéristique du sylvestrène.

Ce carbure nous a donné un spectre très pur.

TABLEAU IV.

I. — Sylvestrène				II. — Δ^1-méta-Menthène			
Longueur d'onde	Fréquence Raman	Intensité	Observations	Longueur d'onde	Fréquence Raman	Intensité	Observations
4423,7	338,5	a. n. 2		4440	421	f. 1	
28,8	364	f. 1		45,5	449,5	—	
41,4	429,0	—		80,8	627,0	a. n. 4	
45,6	450	—		4484,6	646	f. 1	
50,1	472,5	—					
54,4	492,5	—		4506,2	752	a. n. 2	
66,3	554,5	—		10,5	773,5	a. n. 3	
80,6	626	n. 6		20	820	f. 1	
4499,3	718,5	b. 1		29,6	867,0	—	
4512,1	781,5	f. 3		34,2	880	—	
23,8	839	—		38,9	912,5	b. 1	
32	879	b. 4		42,4	929	—	
36,2	909			47,1	952,5	f. 1	
43,5	934,5	f. 1		57,7	1003,5	-	
57,7	1003,5	f. 2		70,3	1068,5	—	
70,4	1064			79,9	1109,5	-	
79,9	1109,5	-		91,4	1164,0		
4588,7	1151,5	—		4596,8	1190		
4617,2	1286,0	a. n. 3		4602,2	1215,0	-	
24,8	1321	a. n. 2		27,0	1331,5	f. 1	
36,7	1376,5	f. 5		35,4	1371,0	f. 2	
48,9	1433,5	f. 10		4647,3	1428,5	f. 8	bande 8
51,0	1457	f. 7		4654,3	1458,5	f. 8	
4695,7	1626,6	a. n. 9					
4702,2	1677	a. n. 8		4701,9	1675,5	a. n. 6	
4972,9	2835	b. 3		4973,1	2836	f. 4	bande maxim. à 2872 et 2930
4991,8	2911	b. 4		81,7	2871	f. 6	
4999,6	2943			91	2908	b. 4	
				96,5	2930	a. n. 6	
5005,1	2964	f. 3		5004,3	2961,5		
5009,8	2984	f. 1					
5026,5	3048	a. n. 1		5025,2	3045		
32,9	3075	a. n. 2					
37,7	3095	a. n. 1					
5046,3	3126	f. 3		5044,1	3118,5	a. n. 1	

Δ^1-*méta-menthène*. — Le sylvestrène a été hydrogéné par nous à l'aide du noir de platine obtenu suivant la méthode d'Adams (8). L'hydrogénation s'est arrêtée, comme pour le limonène, à la saturation de la double liaison extérieure.

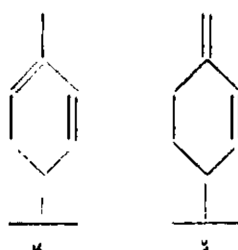
Constantes physiques du produit :

$$Eb_{758} = 170^\circ\text{-}172^\circ \; ; \; n_D^{15} = 1,4575 \; ; \; d_{15} = 0,8292$$

(7) WALLACH, *Ann.*, t. **239**, p. 27.

(8) ADAMS, *Organic Synthesis*, t. **8**, p. 93.

D. — *Phellandrène.*



Phellandrènes.

L'un de nous, en collaboration avec Mlle Barraud (9) a montré que la résine d'Okoumé (Aucouméa Kleineanu Burseracea) contenait 16,75 0/0 d'une huile essentielle possédant les caractéristiques suivantes :

$$\alpha_{578} = + 97,03 ; n_{578}^{25} = 1,4745 ; d_{18} = 0,8546$$

Nous avons caractérisé, dans cette huile essentielle la présence abondante d'α-phellandrène, par son nitrosite fondant à 105°. Nous avons soumis cette essence à deux rectifications successives à la colonne Dupont ; les fractions de cœur présentaient les caractéristiques physiques suivantes :

$$\alpha_{578} = + 105°,2 ; n_D^{15} = 1,4757 ; d_{15} = 0,8430$$

Cet échantillon a fourni le spectre donné dans le tableau V (part. I). Ce spectre présente, vers 1600 trois raies très fortes (raies de doubles liaisons) mettant en évidence la présence abondante d'un constituant autre que l'α-phellandrène. Pensant que ce constituant pouvait être le β-phellandrène, nous avons soumis le produit à l'hydrogénation par le noir de platine. Les caractères physiques du dérivé obtenu étaient :

$$Eb_{758} = 170°\text{-}174° ; n_D^{16} = 1,4637 ; d_{15} = 0,8400$$

Le spectre Raman de ce produit a été déterminé (tableau V, part. II). Les 2 spectres ainsi obtenus ont un ensemble de raies communes qui s'*identifient avec les raies principales du cymène.*

Le second spectre est d'ailleurs la *superposition exacte de celui du carvomenthène et de celui du cymène.*

Il en résulte donc que *notre produit de départ était un mélange d'α-phellandrène et de cymène*, et que l'α-phellandrène donne par hydrogénation à l'aide du noir de platine du carvomenthène.

Le spectre attribuable à l'α-phellandrène pur peut, par suite, être déterminé par différence, à l'exception des raies qui sont communes avec le cymène. Ce spectre est indiqué au tableau V (part. III).

La présence d'une très faible raie 1667 semble montrer l'existence d'une très petite quantité d'un autre terpène éthylénique (probablement le β-phellandrène le plus souvent présent à côté de l'α),

(9) Mlle Barraud, *Congrès de Chim. Indust.*, 1929.

mais on doit penser que la teneur en ce carbure est très faible. Notons que dans l'hydrogénation du phellandrène, contrairement à ce que l'on a observé pour le limonène et le sylvestrène, la raie de double liaison qui subsiste (celle du carvomenthène) est assez fortement déplacée par rapport aux raies initiales. Ceci paraît devoir être rapproché du fait que la double liaison hydrogénée est ici une double liaison intranucléaire, et par surcroît, conjuguée à la double liaison restante.

E. — Remarques.

Comme dans les terpènes bicycliques, nous trouvons ici des familles de raies qui semblent caractéristiques des diverses liaisons.

Raies A. — Ces raies, voisines de la fréquence 1600 sont, nous le savons, caractéristiques des doubles liaisons. Aux deux doubles liaisons des terpènes monocycliques correspondent deux raies de ce type. A la double liaison extérieure au noyau, correspond en général, une raie de fréquence plus faible qu'à la liaison intranucléaire. L'hydrogénation de cette liaison extérieure semble avoir peu d'action sur la position des autres raies du spectre, et, en particulier sur celle de la double liaison non hydrogénée; au contraire, quand les deux liaisons sont intranucléaires, la saturation de l'une d'elles influe fortement sur le reste de la molécule.

Dans le cymène, les trois doubles liaisons donnent des raies A presque confondues.

Raies B. — La bande B (1400-1500) qui semble caractériser les liaisons du carbone, se retrouve dans tous ces carbures. Grâce à l'appareil très dispersif que nous possédons, cette bande se dédouble nettement en 2 ou 3 raies floues, voisines, d'intensité souvent décroissante quand leur fréquence augmente.

Si nous comparons les bandes du limonène, du carvomenthène et du menthane, nous constatons que la portion de la bande de plus grande fréquence devient plus intense et plus nettement séparée quand la saturation s'effectue. Il semble donc logique de penser que cette portion de la bande correspond aux liaisons des carbones tertiaires et les fractions de plus faible fréquence aux liaisons des carbones primaires et secondaires; mais cette hypothèse demande à être vérifiée.

Raies C et D. — Vers 800, on trouve un doublet net dans le cymène, un triplet également net dans le limonène, le carvomenthène et le menthane. Ces raies paraissent moins fortes et nettes dans la famille du sylvestrène. En revanche, on trouve dans le sylvestrène, des raies du type B (voisines de 600) dont le limonène et ses produits d'hydrogénation paraissent privés.

Entre 800 et 1400 on trouve chez la plupart de ces carbures, une abondance de raies nettes et assez caractéristiques.

Enfin, nous avons relevé, à titre indicatif, les raies voisines de 3000. Celles-ci sont, on le sait, attribuables aux liaisons de l'hydrogène. Dans nos déterminations (avec la raie excitatrice 4358 Å)

TABLEAU V. -

I. — Phellandrène brut				II. — Produit d'hydrogénat	
Longueur d'onde	Fréquence Raman	Intensité	Observations	Longueur d'onde	Fréquence Raman
				{ 4413,3	{ 286,5
				19,8 }	319,0 }
				34,3	392,5
				38,9	415,5
				42,4	434
4445,5	442,0	f. 1	cy	44,7	445,5
71,6	581	f. 1		54,9	496.5
75,1	598,5	f. 1		59,8	521.5
				65,8	552
84,9	646,5	a. n. 2	cy	84,3	644,5
88,9	666,5	f. 1		4488,9	666,5
4497,3	708,5	a. n. 3		1500,8	726
4508,3	762,5	f. 1		08,5	763,5
13,0	786,0	a. n. 3		13,1	786,5
17,2	806,0	a. n. 4	cy	17,2	806,5
20,5	822,6	f. 2	cy	20,1	820,5
26,8	854	f. 1		{ 27,6	{ 857,0
				29,7 }	867,5 }
				31,8	892,0
43,4	934,0	b. 3		40,0	918
50,5	968,5	b. 3		47,9	956,5
				57,9	1004,5
				61,3	1020,5
69,8	1062	a. n. 3	cy ?	69,8	1062
				74	1081
81	1115	b. 2		80,4	1112
93	1172	f. 4		91,1	1162,5
4597	1191	f. 2	cy	4596,5	1188,5
4601,2	1210	a. n. 8	cy	4601,0	1210,0
				09,5	1249,5
				19	1294
				22,9	1312,5
38,2	1385	a. n. 4	cy	37	1378
43	1406	a. n. 3		{ 49,6	{ 1437
{ 49,8	{ 1438	b. 4		53,5	1455
55,7 }	1466,5 }	b. 4		55,7 }	1465,5 }
4683,1	1590,5	a. n. 10		4688,6	1616
88,6	1614	a. n. 8	cy	4703,2	1692
4694,1	1640	a. n. 8			
4700	1667	a. n. 1		4972,2	2831
				82	2872
{ 4082,1	{ 2872	b. 3		{ 90,8	{ 2906
95,9 }	2927,5 }			4997,6 }	2935 }
5005,2	2965,0	a. n. 2		5003,4	2958
5021,0	3028	a. n. 2		05,7	2967
5026,7	3050	a. n. 2		18,6	3017,5
5046,2	3127	f. 2		28,4	3050,5
			cy raie du cymène		

…hellandrène.

…phellandrène			III. — Spectre attribuable à l'α-phellandrène			
Intensités	Observations		Longueur d'onde	Fréquence Raman	Intensités	Observations
b. 1	cm					
f. 1						
a. n. 2						
a. n. 1						
a. n. 2	cm	cy	4471,6	581,0	f. 1	
a. n. 2	cm		75,1	598,5	f. 1	
a. n. 2	cm					
f. 1	cm					
n. 4		cy	88,9	666,5	f. 1	
f. 2	?		4497,3	708,5	a. n. 3	
f. 1	?		4508,3	762,5	f. 1	
a. n. 8	cm		13,0	786,0	a. n. 3	
f. 2	cm					
a. n. 8	cm	cy	26,8	854,0	f. 1	
f. 3		cy	43,4	934,0	b. 3	
f. 2	cm		50,5	968,5	b. 3	
f. 2	cm					
f. 2		cy				
f. 2	cm					
a. n. 5	cm					
f. 1		cy				
f. 1	cm		81,0	1115,0	b. 2	
a. n. 4	?		4593,0	1172,0	f. 4	
f. 1	cm	cy				
f. 3	cm	cy				
b. 4	cm					
a. n. 4		cy				
a. n. 8		cy				
f. 1	cm		4643,0	1406,0	a. n. 3	
f. 1	cm					
f. 7	cm	cy	{ 49,8 }	{ 1438,0 }	b. 4	
f. 9	cm	cy	{ 55,7 }	{ 1466,5 }	b. 4	
f. 15	cm					
f. 1	cm					
f. 12	cm		83,1	1590,5	a. n. 10	
f. 10		cy	94,1	1640.0	a. n. 8	
f. 10		cy				
f. 1						
f. 6						
f. 5						
f. 5						
f. 5						
f. 5						
f. 1						
f.						
	cm = raie du carvomenthène cy = raie du cymène					

ces raies, obtenues dans une région du spectre pour laquelle nos plaques sont peu sensibles, sont généralement floues et la précision de leur détermination est faible, mais elles nous paraissent assez peu intéressantes pour le but que nous nous proposons ici; nous ne les donnons donc qu'à titre indicatif.

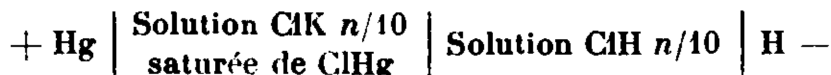
(Laboratoire de l'Institut du Pin.)

N° 81. — Variations du potentiel d'une électrode à hydrogène avec la pression, dans le domaine des faibles pressions, par MM. R. ROMANN et Wa-po CHANG.

(23.3.1932).

L'influence de la pression sur le potentiel d'une *électrode à hydrogène* a fait l'objet d'un grand nombre de travaux (1). La plupart de ces travaux ont mis en œuvre des pressions d'hydrogène voisines de la pression atmosphérique (2). D'autres ont été poussés jusqu'à 100, 1000 et même 3000 atm. (3). Mais, dans le domaine des faibles pressions, nous ne trouvons qu'une série de déterminations dues à Czepinski (4) (5). Elles portent sur des piles comprenant deux électrodes à hydrogène dans l'une desquelles l'auteur fait varier la pression de l'hydrogène (entre 1 et 0,004 atm.) par dilution de ce gaz avec du *méthane*.

Les variations de potentiel observées et calculées par Czepinski n'étant pas toutes également concordantes, nous avons repris la question en étudiant une pile constituée par une électrode au calomel et une électrode à hydrogène montée suivant le schéma:



+ Hg | Solution ClK $n/10$ saturée de ClHg | Solution ClH $n/10$ | H —

En diluant l'hydrogène simplement avec de l'*azote*, nous avons ramené la pression de l'hydrogène de la pression atmosphérique à des pressions partielles comprises entre 0,5 et 0,001 atm. Nous avons déterminé expérimentalement la f. é. m. de la pile à 25° et comparé les variations correspondantes du potentiel de l'électrode à hydrogène aux variations prévues par la théorie.

(1) On trouvera une bibliographie importante de cette question dans CLARK, *The determination of H ions*, 1920, p. 109.

(2) Parmi les travaux les moins anciens, citons ceux de Gilb. LEWIS et RANDALL, 1914; ELLIS, 1916; LOOMIS et ACREE, 1916; LOOMIS, MYERS et ACREE, 1917.

(3) HAINSWORTH et MACINNES, 1922; WULF, 1904; TAMMANN et DIEKMANN, 1926.

(4) CZEPINSKI, Einige Messungen an Gasketten. *Z. anorg. Chem.*, 1902, t. 30, p. 1.

(5) L'influence de la pression sur le potentiel d'une *électrode à chlore* a été étudiée par Gilb. LEWIS et Rupert, 1911, en diluant le chlore avec de l'air (entre 1 et 0,003 atm.) et par KAMEYAMA, YAMAMOTO et OKA, 1927; en diluant le chlore avec de l'azote.

Considérations théoriques.

D'après les théories classiques, on a les deux relations :

$$\mathcal{E}\ \text{pile Hg} \ldots \text{H} = \underset{\text{calomel}}{\text{E électrode}} + \text{E sol. ClK/sol. ClH} - \underset{\text{hydrogène}}{\text{E électrode}} \qquad \text{(I)}$$

$$\underset{\text{hydrogène}}{\text{E électrode}} = \text{E}_0 - \frac{\text{RT}}{\text{F}} \frac{1}{2}\, ln \frac{\text{P}}{[\text{H}^+]^2} \qquad \text{(II)}$$

Lorsque la pression de l'hydrogène gazeux passe de P à P′ la f. é. m. de la pile devient $\mathcal{E}'$ et le potentiel de l'électrode à hydrogène E′. A condition que seul le contact H/solution ClH se trouve ainsi modifié (6), on a donc :

$$\mathcal{E}\ \text{pile} - \mathcal{E}'\ \text{pile} = \underset{\text{hydrogène}}{\text{E}'\ \text{électrode}} - \underset{\text{hydrogène}}{\text{E électrode}} = \frac{\text{RT}}{\text{F}} \frac{1}{2}\, ln \frac{\text{P}}{\text{P}'}$$

En remplaçant dans le dernier membre

$\frac{\text{RT}}{\text{F}}\, ln$ par 1,98410⁻⁴ T log et T par 273 + 25, il vient :

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}' = \text{E}' - \text{E} = 0{,}02956 \log \frac{\text{P}}{\text{P}'} \qquad \text{(III)}$$

Si donc on fait successivement deux mesures, l'une avec de l'hydrogène à la pression :

$$\text{P} = h - \varepsilon$$

h pression atmosphérique du moment,
ε tension de vapeur de la solution de ClH,

l'autre avec un mélange ($H^2 + N^2$) contenant une proportion τ d'hydrogène, correspondant à une pression partielle d'hydrogène :

$$\text{P}' = \tau(h - \varepsilon)$$

on doit avoir :

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}' = \text{E}' - \text{E} = 0{,}02956 \log \frac{1}{\tau} \qquad \text{(IV)}$$

expression *théorique* de la diminution de la f. é. m. de la pile, c.-à-d. de l'augmentation du potentiel de l'électrode à hydrogène, lorsque la pression du gaz diminue de $\text{P} = h - \varepsilon$ à $\text{P}' = \tau(h - \varepsilon)$.

Partie expérimentale.

Les matières premières ClK, ClHg et Hg, utilisées pour le montage des piles, ont été purifiées par les procédés habituels. ClH a été redistillé, condensé dans l'eau pure et la solution obtenue titrée à l'aide d'une solution titrée de CO^3Na^2, préparée par pesée directe. H^2 et N^2 du commerce (7) étaient souillés principalement

(6) Le potentiel du contact sol. ClK/sol. ClH varie lentement avec le temps, mais cette variation ne se fait pas sentir pendant la durée d'une expérience (voir plus loin).

(7) H^2 est obtenu par électrolyse, N^2 par distillation de l'air liquide.

d'oxygène (1 à 3 0/0). Nous avons purifié les deux gaz en les faisant passer successivement dans

1 flacon laveur à	permanganate de K......	2 0/0
2 — —	hydrosulfite de Na.......	15
1 — —	potasse caustique	50

Dans un flacon laveur à ClH $n/10$, les gaz prenaient la tension de vapeur de la solution de l'électrode à hydrogène.

Six piles du type indiqué ont été montées successivement à l'aide d'un appareil en pyrex de Vlès et Vellinger (8). Dans ce dispositif, les deux solutions sont en contact à travers un robinet fermé, non graissé, et sans liquide de jonction spécial; la partie métallique de l'électrode à hydrogène est constituée par un fil de platine platiné.

Nous avons mesuré la f. é. m. de ces piles par la méthode classique en les opposant à un élément Weston dont la f. é. m. avait été contrôlée très exactement par comparaison avec des éléments Weston étalons. Pendant les mesures, les piles étudiées étaient placées dans un récipient en verre, plongé dans l'eau d'un thermostat réglé à 25°.

Pile contenant de l'hydrogène à la pression de 760 mm. de mercure. — La f. é. m. de la pile a été déterminée à 25° avec de l'hydrogène pur qu'on faisait passer, bulle à bulle, du tube à hydrogène dans les flacons laveurs puis dans l'électrode.

La f. é. m. mesurée représente la f. é. m. $\mathcal{E}$ de la pile contenant l'hydrogène à la pression $P = h - \varepsilon$. Pour pouvoir comparer nos résultats à ceux des auteurs et contrôler ainsi la technique adoptée, nous avons tiré de la f. é. m. observée $\mathcal{E}$ la valeur correspondante $\mathcal{E}_0$ pour une pression d'hydrogène de 760 mm. de mercure. Cette valeur est fournie par la relation :

$$\mathcal{E}_0 = \mathcal{E} + 0,08516 - 0,02956 \log h$$

qui résulte immédiatement des formules rappelées plus haut. Pour tenir compte de la tension de vapeur de la solution acide, il suffit de remplacer dans l'égalité précédente h par $h - \varepsilon$. Faute de mieux nous avons adopté pour ε la valeur

$$\varepsilon = 23,6 \text{ mm.}$$

tension de vapeur saturée de l'eau à 25°.

En définitive, les six piles du type indiqué, étudiées à 25° le jour même de leur montage, nous ont fourni pour la f. é. m., correspondant à une pression d'hydrogène de 760 mm. de mercure, six valeurs dont la moyenne arithmétique est :

$$\mathcal{E}_0 = 0,4272 \text{ V} \quad (0,4270)$$

(8) Vlès et Vellinger. Sur un modèle pratique d'électrode à hydrogène, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 771.

si on néglige la tension de vapeur de la solution,

$$\mathcal{E}_0 = 0,4276 \text{ V}. \quad (0,4274,\ 0,4272)$$

si on tient compte de cette tension. L'écart maximum de nos observations avec leur moyenne = 0,0035 V ; l'écart moyen = 0.00017 V. Les valeurs indiquées entre parenthèses représentent les f. é. m. trouvées respectivement par Bjerrum (1905), Harned (1915), Loomis et Acree (1916). La concordance de ces résultats nous a paru suffisante pour l'étude des *variations* de potentiel que nous avions en vue.

Piles contenant des mélanges d'hydrogène et d'azote. — Les gaz, après purification dans les flacons laveurs, ont été mélangés dans un gazomètre de Berzélius, d'une capacité d'environ 10 l. préalablement gradué par jaugeage à l'eau. Les volumes gazeux ont été mesurés sous la pression atmosphérique h au contact d'eau ordinaire ou d'une solution alcaline de pyrogallate de potassium, les plus grands dans le gazomètre même, les plus petits dans une burette à gaz de 50 cm^3. Les mélanges ($H^2 + N^2$) ainsi obtenus contenaient une proportion d'hydrogène sensiblement égale à : 0,5 ; 0,1 ; 0,01 ; 0,005 ; 0,001 du volume total.

Pour chaque mélange ($H^2 + N^2$) la f. é. m. de la pile étudiée prend une certaine valeur $\mathcal{E}' < \mathcal{E}$ que nous avons déterminée à l'aide des piles qui, au premier jour de leur montage, avaient fourni la valeur moyenne $\mathcal{E}_0$ indiquée plus haut. Nous avons encadré chaque expérience portant sur un *mélange* donné de deux déterminations faites avec de l'*hydrogène pur*. Dans tous les cas, nous avons constaté ainsi qu'en fin d'expérience l'hydrogène pur fait remonter la f. é. m, de la pile à la valeur observée $\mathcal{E}$ au commencement de la *même* expérience (à moins de 0,0001 V. près). Les variations de la f. é. m. de la pile avec le temps peuvent être représentées par des courbes de la forme ci-après, *fig.* 1.

A la fin d'une expérience portant sur un mélange, la f. é. m. $\mathcal{E}$, déterminée par H^2 pur, se retrouvant pratiquement inchangée, nous pouvons admettre que, pendant le maximum de 6 heures que dure une expérience, aucun des contacts hétérogènes de la pile ne subit d'altération sensible. Celle qui résulterait en particulier de la combinaison de H^2 avec N^2, au contact du platine platiné, ne se fait pas sentir.

Au bout de 24 heures, cependant, les valeurs observées de $\mathcal{E}$ deviennent nettement inférieures aux valeurs primitives. La diminution est d'environ 0,0005 V. par jour pendant les deux premiers jours, plus rapide ensuite. Cette *diminution* n'est pas imputable à la formation de NH^3 qui ferait baisser la concentration des ions hydrogène de la solution acide, ce qui diminuerait le potentiel de l'électrode à hydrogène (relation II) et produirait une *augmentation* de la f. é. m. de la pile (relation I). La diminution observée résulte plutôt d'une lente variation avec le temps du contact des deux solutions, phénomène signalé notamment par Bjerrum (1911) et par Gilb. Lewis et ses collaborateurs (1911, 1914, 1917).

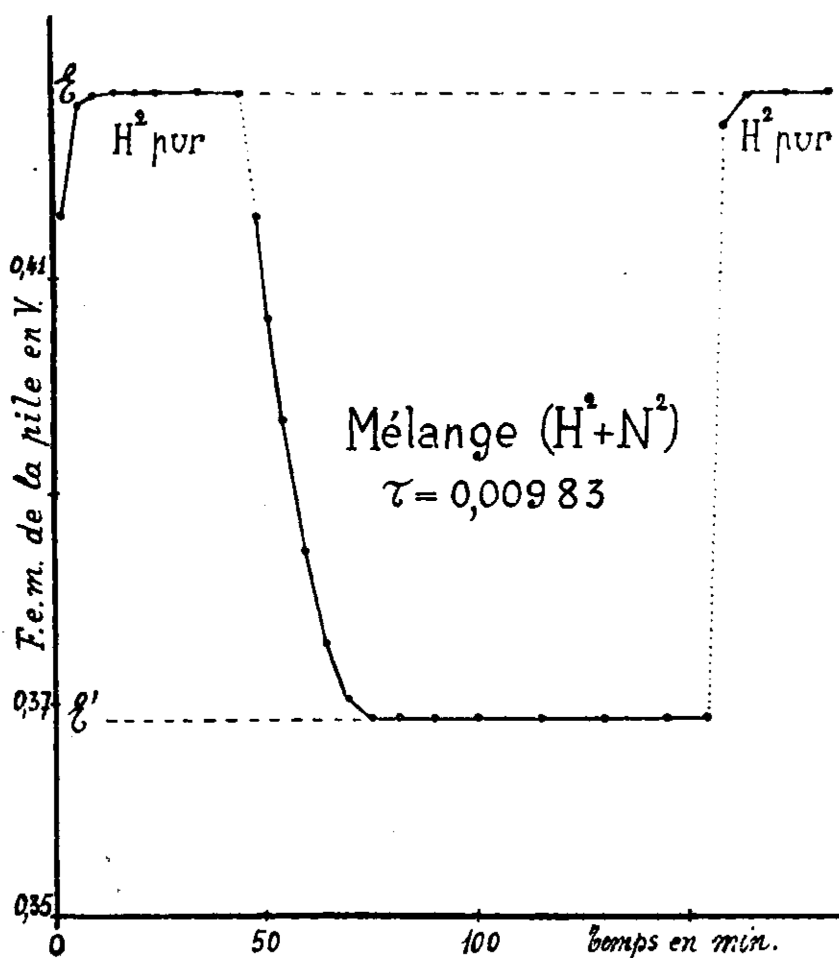


Fig. 1.

Tenant compte de cette particularité, pour déterminer les f. é. m. $\mathcal{E}'$ fournies par les différents *mélanges* ($H^2 + N^2$), nous avons évité d'utiliser une même pile pendant plus de six jours. D'autre part, pour calculer les différences $\mathcal{E}-\mathcal{E}'$, nous avons toujours tenu compte de la valeur de $\mathcal{E}$ observée avec de l'*hydrogène pur* au commencement et à la fin de l'expérience que fournit la valeur correspondante de $\mathcal{E}'$.

Mélanges ($H^2 + N^2$) à environ 0,5 d'hydrogène. — Nous avons déterminé la valeur $\mathcal{E}'$ à laquelle se fixe la f. é. m. de la pile pour un mélange de cette teneur en conservant la technique simple utilisée dans le cas de H^2 pur, avec la seule différence que la réserve de gaz est alors contenue dans le gazomètre au contact d'eau ordinaire. Les flacons laveurs restent placés à l'entrée des gaz dans la pile.

Après environ 15 minutes de barbotage du mélange gazeux dans la solution acide de l'électrode à hydrogène, la *f. é. m. de la pile* se fixe à une valeur $\mathcal{E}'$ constante à moins de 0,0001 V. près. Cette valeur constante, contrôlée pendant au moins 40 minutes, fournit pour l'augmentation correspondante du *potentiel de l'électrode à*

hydrogène une valeur qui concorde avec celle prévue par la théorie (voir tableau des résultats).

Mélanges ($H^2 + N^2$) *moins riches en hydrogène.* — Ces mélanges, étudiés suivant la même technique, ont fourni pour la *f. é. m. de la pile* des valeurs inférieures aux valeurs théoriques et même des valeurs qui descendent en dessous de celles-ci sans atteindre de valeurs déterminées.

Les valeurs observées correspondent à des teneurs en hydrogène qui, d'une part, seraient inférieures à celles résultant de la préparation des mélanges (relation III) et qui, d'autre part, pourraient diminuer continûment au cours des mesures.

Ces variations du taux d'hydrogène (qui n'affectent les valeurs observées $\mathcal{E}'$ qu'aux plus faibles teneurs en hydrogène) peuvent avoir plusieurs causes : diffusion de l'hydrogène à travers les jonctions de caoutchouc et les robinets, dissolution du gaz dans l'eau du gazomètre (dont la masse augmente d'ailleurs au cours des expériences) enfin, au contact du platine platiné de l'électrode, combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène provenant notamment de l'air dissous dans l'eau du gazomètre.

En réduisant le plus possible les jonctions de caoutchouc et remplaçant l'eau du gazomètre par une solution alcaline de pyrogallate de K (pour diminuer la solubilité de l'hydrogène et fixer l'oxygène), d'autre part, en supprimant les flacons laveurs à l'entrée des gaz dans la pile et augmentant la vitesse du courant gazeux (jusqu'à 5 litres par heure), nous avons considérablement amélioré les résultats.

Mélanges ($H^2 + N^2$) *à environ 0,1 ; 0,01 et 0,005 d'hydrogène.* — Ces mélanges, mis en œuvre, avec les précautions indiquées, abaissent la *f. é. m. de la pile* à des valeurs $\mathcal{E}'$ constantes au bout de 25 à 40 minutes. Ces valeurs constantes, contrôlées pendant au moins une heure, fournissent pour l'augmentation correspondante du *potentiel de l'électrode à hydrogène* des valeurs qui concordent bien avec les valeurs théoriques dans le cas des deux premiers mélanges, un peu moins bien dans le cas du mélange à environ 0,005 d'hydrogène (voir tableau des résultats).

Mélanges ($H^2 + N^2$) *à environ 0,001 d'hydrogène.* — Etudiés suivant la même technique, ces mélanges n'ont plus permis de vérifier la théorie. Il a fallu faire passer les gaz pendant plus de deux heures pour atteindre une valeur constante de $\mathcal{E}'$, mais nettement inférieure à la valeur théorique.

Pour expliquer cette discordance, remarquons qu'en partant de la relation (IV) on peut montrer, par un petit calcul d'erreur, qu'une diminution du taux d'hydrogène de 1 0/0 de sa valeur, produit sur le potentiel de l'électrode à hydrogène une augmentation d'environ 0,0001 V en valeur absolue. Il en résulte qu'au cours des mesures, effectuées avec des mélanges de très faibles teneurs en hydrogène, la moindre perte d'hydrogène (par fuite, dissolution ou combinaison) peut se faire sentir sur les valeurs observées. L'écart constaté peut s'expliquer ainsi.

Résumé et conclusions. — Nous nous sommes proposés de vérifier

la loi classique de variation du potentiel d'une électrode à hydrogène avec la pression, dans le domaine des faibles pressions. A cet effet, nous avons étudié des piles comprenant une électrode au calomel et une électrode à hydrogène dans laquelle nous avons fait varier la pression de l'hydrogène par dilution avec de l'azote. Nous avons mesuré la f. é. m. des piles, à 25°, par la méthode utilisée dans les déterminations ordinaires de p_H, en prenant cependant quelques précautions pour fixer, dans le mélange gazeux, le taux d'hydrogène à une valeur *constante* pendant les mesures et *connue* le plus exactement possible.

Nous avons observé ainsi pour la f. é. m. des piles, d'une part les valeurs $\mathcal{E}_{obs.}$ dans le cas d'hydrogène à la pression $P = h - \varepsilon$ (h pression atmosphérique, ε tension de la vapeur d'eau saturée à 25°); d'autre part, les valeurs $\mathcal{E}'_{obs.}$ dans le cas de mélanges d'hydrogène et d'azote contenant H^2 à différentes pressions partielles $P' = \tau(h - \varepsilon)$.

Lorsque la pression partielle de H^2 *diminue* de P à P′, l'*augmentation* du potentiel de l'électrode à hydrogène fournie par l'*observation* est donc :

$$\mathcal{E}_{obs.} - \mathcal{E}'_{obs.}$$

L'augmentation *théorique* a pour expression :

$$\mathcal{E}_{obs.} - \mathcal{E}'_{théoriq.} = 0,02956 \log \frac{P}{P'}$$

Les valeurs observées et celles calculées par la relation théorique sont réunies dans le tableau ci-dessous :

$\frac{P'}{P} = \tau$ Teneur en hydrogène des mélanges ($H^2 + N^2$)	Augmentation du potentiel de l'électrode à H^2	
	Observée	Calculée
0,496	0,0090 v.	0,0090 v.
0,0944	0,0303	0,0303
0,00983	0,0594	0,0593
0,00517	0,0686	0,0676
0,00100	0,1029	0,0887

Jusqu'à des pressions partielles d'hydrogène de l'ordre de 0,01 atm. nous vérifions la relation théorique à environ 0,0001 V. près,

Pour une pression d'hydrogène de l'ordre de 0,005 atm. l'écart entre l'expérience et la théorie est de 0,0010 V.

Dans le cas d'une pression d'hydrogène de 0,001 atm. nous ne vérifions plus la théorie. Dans ce cas, malgré les précautions prises, le taux d'hydrogène n'est probablement pas fixé dans l'électrode à une valeur à la fois *constante* et *connue* avec une précision relative suffisante.

N° 82. — Etude sur les hydrates et les sulfures stanniques; par P. SISLEY et L. MEUNIER.

(27.3.1932.)

Dans cette étude, on a cherché à mettre en évidence les conditions de la formation des produits de polymérisation de l'acide orthostannique et d'établir les relations existant entre ces composés et les chlorures ou les sulfures correspondants.

Les acides stanniques divers semblent bien être constitués par un mélange de produits de polymérisation, par anhydrisation de l'acide orthostannique, tendant progressivement vers une forme limite qui serait l'acide parastannique. Il en serait de même des chlorures et des sulfures correspondants, qui se classeraient entre le chlorure ou le sulfure orthostannique, d'une part, et le chlorure ou le sulfure parastannique, d'autre part.

Ces relations présentent un grand intérêt lorsque l'on veut résoudre les problèmes qui se posent dans la pratique de la charge des soies à l'étain.

L'étude de la polymérisation de l'hydrate stannique a fait l'objet de très nombreuses publications, mais la littérature chimique des sulfures correspondants est beaucoup moins riche.

Certains chimistes ne voient dans la polymérisation des acides stanniques que l'évolution d'un phénomène physique, les diverses préparations ne se différenciant que par la grosseur de leurs granules. Cette opinion est celle de G. Sander, F. Busch et Th. Aden (1) dont les expériences ont porté sur l'examen des spectres dans l'ultraviolet et sur des mesures de diffusion des stannates. E. Posnjak (2), d'une part, et Nabuo Yamada (3), de l'autre, ont basé leur opinion sur l'examen aux rayons X.

Il est certain cependant que les phénomènes de floculation des acides stanniques sont liés à des polymérisations par anhydrisations successives, se traduisant par des changements notables dans les propriétés chimiques de ces acides et dans leur constitution.

Au cours de longues et patientes recherches sur la charge des soies, nous avons eu à étudier les différences de propriétés des hydrates stanniques, ce qui nous a entraînés à étudier également les sulfures correspondants. Il nous a paru intéressant de publier certaines de nos expériences qui éclairent la constitution des sulfures.

Lorsqu'on cherche à préparer l'acide orthostannique, ou hydrate normal $Sn(OH)^4$ en précipitant par les alcalis à froid des solutions de chlorure stannique non polymérisées, on constate que l'hydrate formé, même à basse température, perd rapidement ses capa-

(1) G. SANDER, F. BUSCH et Th. ADEN, *Z. anorg. Chem.*, 1928, t. 177 p. 345-362

(2) E. POSNJACK, *J. phys. Chemistry*, 1926, t. 30, p. 1073-1077.

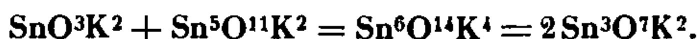
(3) Nabuo YAMADA, *J. Chem. Soc. Japan*, 1923, t. 44, p. 210-219.

cités de saturation par les acides ou les alcalis et qu'une transformation s'est produite. R. Willstätter, H. Kraut et W. Fremery (4) ont déjà montré que suivant leur mode de préparation, les acides stanniques se différencient par la concentration en ClH qui les dissout. Nos expériences concordent avec ces observations. En précipitant une solution de Cl^4Sn non polymérisée par la quantité théorique de soude caustique à différentes températures et ajoutant des quantités croissantes de ClH, on constate que seul l'hydrate précipité au voisinage de zéro se dissout normalement et, au bout d'une minute, sa solubilité dans ClH n'est déjà plus la même.

Dans ces conditions, il n'est pas possible de considérer comme de l'acide stannique normal, l'acide α que l'on obtenait par précipitation par les alcalis de solutions de Cl^4Sn, lavage et dessiccation à l'air ou dans le vide. Ce fait a déjà été démontré par R. Engel (5) qui indique que l'acide stannique précipité à froid par les alcalis, lavé, essoré et comprimé à 300 atmosphères renferme 32,7 0/0 d'eau, ce qui correspond à l'hydrate $SnO^2.4H^2O$. Exposé à l'air, il se polymérlse et donne un produit qui, séché dans le vide, renferme 10,7 0/0 d'eau. Il se transforme à la longue, partiellement, en acide métastannique, pour aboutir à un produit qui, séché dans le vide, ne renferme plus que 8 0/0 d'eau et serait un stannate de métastannyle.

Musculus, en 1868, constata que l'acide stannique récemment préparé donne un stannate de formule $Sn^3O^5.K^2O$ lequel, après quelques jours, donnait un stannate $Sn^3O^7K^2$.

Ce dernier correspondrait à un mélange, molécule à molécule, de stannate et de métastannate:



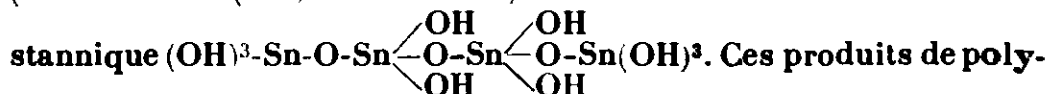
$$SnO^3K^2 + Sn^5O^{11}K^2 = Sn^6O^{14}K^4 = 2Sn^3O^7K^2.$$

Cette polymérisation de l'hydrate stannique se fait à température ordinaire, même au sein de l'eau et les hydrates stanniques provenant de la récupération des eaux de lavage des soies chargées sout toujours plus ou moins polymérisés.

Willstätter, Kraut et Walter (6), étudiant les hydrogeis stanniques, ont montré qu'ils se comportent comme les hydrogels aluminiques.

Mis en contact avec de l'acétone à différentes températures, ils donnent naissance à des acides polystanniques différents.

A — 35° on obtiendrait l'hydrate $Sn(OH)^4H^2O$ analogue à $2Al(OH)^3H^2O$. De — 10 à — 17° on aurait l'hydrate : $Sn(OH)^4$. Cet hydrate, de 0 à — 10°, se transformerait en acide orthodistannique : $(OH)^3Sn.O.Sn(OH)^3$. De 30 à 56°, on obtiendrait l'acide orthotétrastannique



$$(OH)^3\text{-}Sn\text{-}O\text{-}Sn(OH)_2\text{-}O\text{-}Sn(OH)_2\text{-}O\text{-}Sn(OH)^3$$

. Ces produits de polymérisation sont de moins en moins solubles dans l'acide chlorhydrique.

(4) W. Frémery, *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 68-72.
(5) R. Engel, *C. R.*, 1897, t. **124**, p. 709.
(6) Willstatter, Kraut et Walter, *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 1491.

On observe un phénomène identique lorsqu'on étudie la charge de la soie au chlorure stannique. En effet, la soie ayant été imprégnée de Cl^4Sn, puis lavée à fond, renferme, comme l'un de nous l'a déjà indiqué (7), un hydrate répondant à la formule $SnO^2.2H^2O$. Si, après lavage, on répète ces opérations un certain nombre de fois, on constate qu'il n'y a pas de nouvelle fixation, l'hydrate stannique fixé au lavage se dissolvant dans le bain de chlorure stannique à chaque passage dans ce bain en formant de l'oxychlorure stannique.

Par contre, Renard et Villet, teinturiers à Lyon, ont, vers 1875, remarqué que si après avoir lavé la soie imprégnée de Cl^4Sn on la traitait par une solution alcaline diluée de carbonate de sodium à la température de 30 à 40°, puis après lavage et avivage léger à l'acide chlorhydrique, si on la passait à nouveau en Cl^4Sn, l'oxyde d'étain fixé au premier passage ne se redissolvait plus dans le bain et, en répétant ces opérations, on fixait à chaque passage 10 0/0 d'hydrate stannique sur la soie. C'est de cette observation qu'est née la charge à l'étain.

Cette transformation de l'hydrate stannique est due à une anhydrisation, il se forme sans doute un acide polystannique intermédiaire entre l'acide ortho et l'acide méta, car la soie chargée avec des solutions de Cl^4Sn non polymérisées ne donne aucune coloration avec Cl^2Sn.

L'attaque de l'étain par l'acide nitrique a été étudiée par R. Willstätter, H. Kraut et W. Frémery (8), A. Kleinschmidt (9), R. Engel (10). Ces auteurs ont montré que le produit insoluble de l'attaque par l'acide de diverses concentrations renferme un mélange d'acide stannique et d'acide métastannique, dans lequel ce dernier est en quantité d'autant plus grande que la température et la concentration de l'acide sont plus élevées.

Enfin, Engel, en chauffant pendant 24 heures l'acide métastannique avec de l'eau à l'ébullition a obtenu un produit de déshydratation qu'il a appelé acide parastannique ; ce corps serait identique avec l'acide métastannique de Maumené.

Ces considérations étaient nécessaires pour comprendre les expériences que nous avons entreprises concernant la constitution des sulfures stanniques.

Chlorure métastannique. — Pour ces recherches, nous avons préparé le chlorure métastannique à partir de l'acide métastannique obtenu par attaque à chaud de l'étain par l'acide nitrique à 36°. Le produit était lavé à l'eau froide, puis traité par l'acide chlorhydrique en excès à froid, le métachlorure insoluble était essoré, séché à l'air, puis dans le vide en présence de chaux vive jusqu'à poids constant.

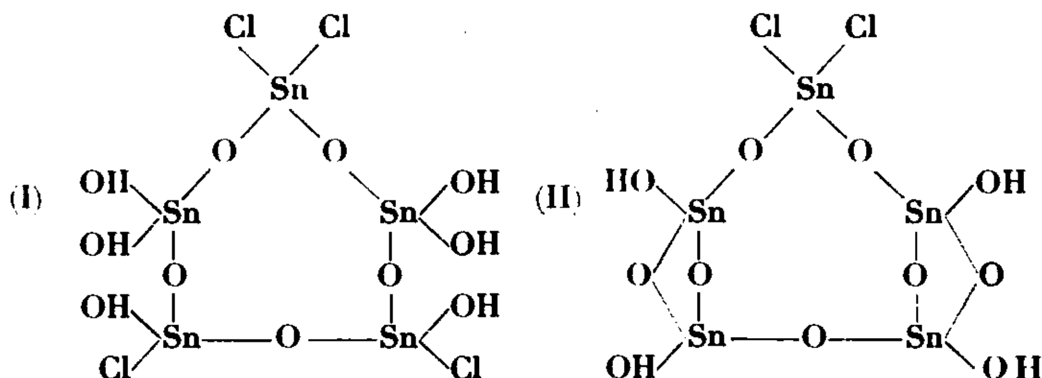
Soumis à l'analyse il répond sensiblement à la formule $Sn^5O^8Cl^4$,

(7) P. Sisley, *Atti del VI Congresso Internationale de Chimica applicata Rome*, 1907, t. **3**, p. 388.
(8) Willstatter, Kraut et W. Frémery, *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 63-72.
(9) Kleinschmidt, *Monastch*, 1918, t. **39**, p. 149-178.
(10) R. Engel, *C. R.*, 1897, t. **124**, p. 765.

$3H^2O$ donnant une teneur en chlore double de celle indiquée par Engel. En cela, nous serions d'accord avec E. Biron (11) et nos analyses correspondent à la formule donnée par Weber (12) $Sn^4O^5Cl^4(OH)^6$. Le chlorure métastannique d'après Engel répondrait à la formule $Sn^5O^9Cl^2,4H^2O$.

Trouvé : Cl 0/0, 13,75 ; Sn 0/0, 65,90. — Calculé pour $Sn^5O^8Cl^4$, $3H^2O$: Cl 0/0, 15,53 ; Sn 0/0, 64,50.

Si l'on adopte pour l'acide métastannique la formule cyclique, le chlorure métastannique pourrait avoir la constitution (I) :



Nous croyons cependant que l'acide métastannique n'est pas un corps pur, mais que suivant son mode de préparation, il renferme des produits de polymérisation ou d'anhydrisation plus ou moins avancés et particulièrement, de l'acide parastannique.

En effet, si on cherche à purifier le chlorure métastannique précédemment analysé en le dissolvant dans une petite quantité d'eau et en le reprécipitant par ClH et répétant ces opérations, on constate qu'à chaque purification le chlorure obtenu renferme de moins en moins de chlore. D'autre part, de l'acide métastannique séché à l'air et conservé pendant dix ans, donne un chlorure très voisin comme composition du chlorure parastannique ; il en est de même de l'acide métastannique séché pendant quelques heures à 100-110°.

Chlorure parastannique. — Le chlorure parastannique a été obtenu en suivant la méthode indiquée par Engel. Séché dans le vide en présence de chaux, il nous a donné à l'analyse une composition constante que plusieurs précipitations ne modifient pas et répond bien à la formule d'Engel $Sn^5O^9Cl^2,2H^2O$.

Trouvé : Cl 0/0, 8,44 ; Sn 0/0, 70,15. — Calculé : Cl 0/0, 8,52 ; Sn 0/0, 70,64.

On pourrait lui attribuer la formule développée (II) :

Sulfure orthostannique.

Ce sulfure se prépare en traitant par l'hydrogène sulfuré à froid une solution très acide de chlorure stannique non polymérisée.

(11) E. Biron, *J. Soc. phys. chim. R.*, 1904, t. **31**, p. 489-518.
(12) Weber, *Pogg. Ann.*, t. **122**, p. 358.

20 cm³ de Cl^4Sn à 55° Bé sont additionnés de 50 cm³ de ClH, puis étendus à 250 cm³ et précipités par SH^2 à reflux.

La précipitation est immédiate. Après 24 heures, le sulfure est recueilli sur filtre, lavé à l'eau froide jusqu'à absence de ClH dans les eaux de lavage, puis séché à l'air jusqu'à poids constant. Il se présente sous forme d'un précipité pulvérulent jaune franc répondant à la formule : $S^2Sn,2H^2O$.

Il donne à l'analyse :

Trouvé : Sn 0/0, 54,9; S 0/0, 29,1 ; H^2O 0/0, 16. — Calculé : Sn 0/0, 54,1 ; S 0/0, 29,4; H^2O, 16,5.

Séché à 120°, il répond à la formule $SnS^2.H^2O$.

C'est la formule donnée au sulfure stannique par Drechsel (13).

Ce sulfure se dissout très facilement à froid dans la soude caustique, le sulfure de sodium et le sulfure d'ammonium en donnant des dissolutions limpides.

Il est attaqué à froid par l'acide chlorhydrique concentré.

A chaud, il donne rapidement une solution limpide de chlorure orthostannique.

Mis en digestion à froid dans de l'ammoniaque à 20 0/0, le sulfure orthostannique se dissout lentement. 200 cm³ d'ammoniaque à 20° dissolvent en 5 jours environ 5 g. de sulfure. La liqueur filtrée, évaporée au B.-M., donne un résidu qui, lavé à l'eau pour éliminer des traces de sulfure d'ammonium et séché à 100°, donne à l'analyse :

Sn 0/0, 48,4; S 0/0, 27,9; NH^3 0/0, 2,7.

L'hydrate orthostannique se transforme très facilement en sulfure sous l'influence de SH^2. Pour réaliser cette expérience, on précipite une solution de chlorure stannique non polymérisée, refroidie vers 0°, par la quantité théorique de soude normale, puis on ajoute de suite un grand excès de solution saturée de SH^2 ; le flacon est bouché et agité. Au bout de 2 heures, la sulfuration est complète, le précipité recueilli et analysé répond à la formule $S^2Sn.2H^2O$.

Nous avons cherché s'il ne serait pas possible de fixer sur l'hydrate stannique une quantité plus grande d'hydrogène sulfuré, de façon à obtenir le sulfhydrate $\frac{HS}{HS}{>}Sn{<}\frac{SH}{SH}$.

Pour cela, nous avons traité à basse température soit le chlorure, soit l'hydrate, par un grand excès de solution saturée de SH^2 et par des titrages à l'iode, nous avons déterminé la quantité de SH^2 absorbée. Cette quantité a toujours été trouvée très voisine de 2 molécules de SH^2 pour 1 molécule de Sn.

Il en est de même si, à SH^2, on substitue du sulfure de sodium acidulé légèrement par ClH.

Mais si, à du chlorure stannique, on ajoute un excès d'une solution de SNa^2 titrée, de façon à redissoudre le sulfure formé, puis que l'on neutralise par de l'acide acétique, on obtient un précipité blanc sale ayant l'aspect du sulfure de zinc. Le titrage à l'iode donne une quantité de SH^2 absorbée de 3 molécules pour 1 molécule de Sn. Il

(13) DRECHSEL, *J. prakt. Chem.*, t. 3, p. 472.

se forme sans doute, comme l'a indiqué O. N. Kubn (14), de l'acide sulfostannique $S=Sn<^{SH}_{SH}$.

Ce corps est très instable, jeté sur liltre et séché à l'air, il ne tarde pas à brunir en perdant de l'hydrogène sulfuré.

Une fois séché, il se présente sous forme d'une substance résinoïde brun noir qui renferme moins de soufre que n'en exige la formule du sulfure normal :

Trouvé : Sn 0/0, 67,4 ; S 0/0, 28.

Le sulfure stannique peut encore être obtenu sous une forme colloïdale en suivant les indications de L. Storch (15).

1 cm^3 de Cl^4Su à 55°, est additionné de 1 g. d'acide oxalique et dissous dans 5 cm^3 d'eau, puis on ajoute 250 cm^3 de solution froide saturée de SH^2, la liqueur se colore en jaune brun puis, au bout d'un certain temps, elle se prend en une gelée brun rouge. La quantité de SH^2 absorbée correspond sensiblement à 2 molécules de SH^2 pour 1 molécule de Sn.

Le précipité gélatineux obtenu a tout à fait l'aspect et la couleur de l'hydrate ferrique; lavé et séché, il présente le même aspect et possède la même composition que le produit de décomposition spontanée de l'acide sulfostannique.

Produit séché à 120°.

Trouvé : Sn 0/0, 68 ; S 0/0, 27,6. — Calculé pour S^2Sn: Sn 0/0, 68 ; S 0/0, 36,8.

Dans une publication récente (16), nous avons exposé les résultats de nos recherches sur l'évolution des solutions de chlorure stannique. Il nous a paru intéressant de suivre les polymérisations des solutions de chlorure stannique par sulfuration. C'est un moyen commode de se rendre compte du degré de polymérisation, car s'il est difficile de déterminer la constitution des acides polystanniques, il n'en est plus de même des sulfures correspondants pour lesquels le dosage du soufre apporte un élément de comparaison des plus intéressants.

Nous avons vu que le sulfure orthostannique stable se prépare en solution chlorhydrique assez concentrée.

Pour qu'il réponde à la formule S^2Sn il faut faire la précipitation dans une solution renfermant 3 mol. de ClH par litre.

En solution plus concentrée, la précipitation n'est plus complète.

En solution moins acide, le précipité renferme moins de soufre et devient jaune sale par suite d'une légère polymérisation.

La précipitation par SH^2 à froid dans une solution $n/1$ de ClH donne un précipité jaune sale qui séché à l'air donne à l'analyse :

Trouvé : Sn 0/0, 58,1 ; S 0/, 24,6. — Calculé pour S^2Sn2H^2O: Sn 0/0, 54,2; S 0/0, 29.3.

(14) O. N. Kuhn, *Ann. Chem.*, t. 84, p. 110.
(15) L. Storch, *Monatsh.*, 1899, t. 10, p. 255.
(16) L. Meunier, P. Sisley et F. Genin, Evolution et floculation des solutions de chlorure stannique el de chlorure titanique, *Chimie et Industrie*, avril 1932.

Les solutions de chlorure stannique polymérisées spontanément donnent avec SH^2 des précipités de sulfures devenant de plus en plus brunâtres gélatineux et volumineux. Séchés, ils ne sont plus pulvérulents mais ont un aspect résinoïde et une couleur brun noir foncé.

Ces précipités, séchés à une température de 60 à 100°, exposés à l'air, reprennent très vite une grande partie de l'eau qu'ils ont perdue. Cette réhydratation est accompagnée d'un curieux phénomène, les particules de sulfure se fendillent et décrépitent ce qui, dans les dosages, peut occasionner des pertes. C'est probablement pour cette raison que certains analystes indiquent de calciner le précipité avant sa complète dessiccation. Le sulfure légèrement polymérisé obtenu par décomposition et dessiccation de l'acide sulfostannique donne lieu au même phénomène.

Une solution de 10 g. de $Cl^4Sn + 5$ cm³ ClH, étendue à 250 cm³, abandonnée à elle-même à la température ordinaire, se polymérise ; au bout d'un mois, elle est encore limpide mais se colore fortement par Cl^2Sn et précipite par le tartrate d'ammoniaque et l'ammoniaque. Traitée par SH^2, elle précipite très lentement ; le précipité est brunâtre, séché à 120°, il donne à l'analyse :

Trouvé : Sn 0/0, 68,7 ; S 0/0, 17,1.

Comme on le voit, la polymérisation est mise en évidence par la teneur en soufre. Ce précipité se dissout incomplètement dans la soude caustique, le sulfure de sodium et le sulfure d'ammonium.

Métasulfure stannique.

D'après Barfoed (17), les solutions chlorhydriques d'acide métastannique ne sont que lentement précipitées par SH^2, le précipité jaune brun renfermerait du sulfure stannique, de l'acide métastannique et de l'acide α stannique.

En précipitant par SH^2 une solution de chlorure métastannique $Sn^5O^8Cl^4,3H^2O$ on constate d'abord un brunissement de la liqueur, puis elle se trouble et on obtient un précipité jaune brun sale. Après mûrissement de 12 heures, il peut être lavé sur filtre et séché à l'air. Séché à 120° il répond sensiblement à la formule : $Sn^5O^6S^4,6H^2O$.

Trouvé : Sn 0/0, 62,1 ; S 0/0, 10,4 ; H^2O, 12,5. — Calculé : Sn 0/0, 63,9 ; S 0/0, 13,8 : H^2O 0/0, 11,7.

Ce sulfure se dissout incomplètement dans la soude caustique, le sulfure de sodium et le sulfure d'ammonium.

A notre avis, ce n'est pas un corps pur, mais bien un mélange comme l'acide métastannique lui-même.

Par trois précipitations fractionnées du chlorure métastannique par ClH et traitement par SH^2 de la fraction ayant subi trois précipitations par ClH, on arrive à un sulfure dont la teneur en soufre est notablement plus faible.

Trouvé : Sn 0/0, 64.1 ; S 0/0, 8,6.

(17) Barford, *J. prakt. Chem.*, 1867, t. 101, p. 369.

Parasulfure stannique.

En traitant par SH^2 une solution de chlorure parastannique $Sn^5O^9Cl^2.2H^2O$, la liqueur se trouble lentement et il se forme un précipité blanc sale restant en suspension dans le liquide. Si on abandonne la solution à elle-même pendant quelques heures, il se dépose un précipité brun jaune sale.

Cette floculation se produit en quelques minutes si on chauffe la liqueur à 60°.

Le précipité recueilli sur filtre, lavé et séché à l'air se présente sous forme d'une substance résinoïde brun noir.

Il répond à la formule $Sn^5O^7S^2,9H^2O$.

Trouvé : Sn 0/0, 63.7 ; S 0/0, 7,2 ; H^2O, 17. — Calculé : Sn 0/0, 63,6 ; S 0/0, 6,9 : H^2O 0/0, 17,4.

Séché à 120°, il ne renferme plus que $6H^2O$.

Trouvé : Sn 0/0, 67,1 ; S 0/0, 7,7. — Calculé : Sn 0/0, 67,5 ; S 0/0, 7,3 ; H^2O, 12,3.

Le sulfure parastannique parait être un corps défini. De nombreuses préparations provenant de chlorures obtenus par dissolution et précipitations répétées à ClH nous ont donné une composition très sensiblement constante. Ce corps doit exister dans le sulfure métastannique.

Le sulfure parastannique se distingue très nettement par ses réactions du sulfure orthostannique. Il n'est pas soluble à froid dans la soude caustique et dans les sulfures de sodium et d'ammonium.

Séché à l'air et traité par ClH concentré, il est attaqué lentement avec dégagement de SH^2 ; à chaud, l'attaque est plus rapide, il se forme du chlorure parastannique insoluble dans l'excès d'acide.

On peut supposer que l'eau d'hydratation est fixée sur les valences complémentaires de l'oxygène et du soufre.

L'acide parastannique fraîchement précipité d'une solution de chlorure à froid par la quantité théorique de soude, traité par SH^2 en excès, se sulfure lentement et donne finalement un sulfure de même composition que le précédent.

De toutes ces expériences, il semble bien résulter que les sulfures polystanniques, contrairement à l'opinion émise par Barfoed et d'autres auteurs, ne sont pas des mélanges de sulfures et d'oxydes, mais bien des corps définis correspondant aux hydrates polystanniques dont ils dérivent, ce qui permet d'étudier et de suivre par voie chimique les phénomènes de polymérisation des sels et hydrates stanniques.

N° 83. — Essais de fractionnement du chlorhydrate solide de pinène ; par René BOUSSET.

(29.3.1932.)

Lorsque nous avons commencé ce travail, en 1925, nous nous proposions d'obtenir à partir du chlorhydrate de pinène ordinaire fondant vers 126°, un produit qui put être considéré comme une espèce chimique, c'est-à-dire qui fut défini par des constantes physiques — notamment un point de fusion et une dispersion rotatoire — bien déterminées.

Nous résumons ici les tentatives effectuées dans cette intention, en indiquant la variation de ses constantes lorsqu'on soumet le chlorhydrate ordinaire aux différents procédés de fractionnement : distillation, cristallisation dans divers solvants, sublimation.

Nous sommes finalement parvenus à isoler un produit dont le point de fusion ne put être élevé par des fractionnements ultérieurs. Il fond entre 139° et 140° et possède une dispersion B/J = 1,96 (sol. benzénique conc. = 0,05 g. cm^3). Nous nous garderons bien cependant d'affirmer qu'il soit vraiment une espèce chimique. Il est seulement le chlorhydrate de pinène de plus haut point de fusion que nous ayons pu obtenir.

Partie expérimentale.

Les températures de fusion que nous indiquons sont prises à la méthode dite « du petit tube » et corrigées d'après les tables de Rimbach (1). Nous avons arrondi au 1/2 degré inférieur les nombres trouvés. Les pouvoirs rotatoires mesurés aux trois longueurs d'onde J = 5780 Å, V = 5460 Å, B = 4360 Å, furent déterminés sur la solution benzénique. (Le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de pinène, en solution benzénique, est indépendant de sa concentration entre 0,2 et 0,0125 g. cm^3).

La distillation fut effectuée sur du chlorhydrate droit provenant de l'essence du pin d'Alep. Les cristallisations et sublimations sur du chlorhydrate gauche provenant de l'essence du pin maritime.

Distillation.

L'appareil utilisé comportait une colonne à spirale de 60 cm. de hauteur, possédant un tube abducteur large, de 1 cm. de diamètre environ.

Pour diminuer les risques de décomposition, transposition, racémisation..., nous avons opéré à température aussi basse que possible, donc sous pression réduite, mais suffisante toutefois pour qu'il y ait distillation, c'est-à-dire pour que le point d'ébullition du chlorhydrate sous cette pression soit supérieur à son point de fusion.

(1) Rimbach, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 3073.

Ces conditions sont réalisées pour une pression de 150 mm. de Hg ; le produit distille alors sans décomposition vers 145°.

L'appareil fut construit de telle manière que cette pression restât constante durant toute la distillation.

Le distillat arrivait à la partie supérieure d'un tube large chauffé extérieurement par un petit four électrique mobile. Il était ainsi dirigé vers le bas du tube où il était rapidement solidifié à l'aide d'un réfrigérant mobile constitué par une spirale de plomb parcourue par un courant d'eau.

Grâce à ce dispositif, il n'était pas nécessaire de démonter l'appareil en cours d'opération, ce qui permit de maintenir la pression constante.

La distillation terminée, il suffisait de sectionner la colonne solide de chlorhydrate pour obtenir différentes fractions, les têtes se trouvant à la partie inférieure, les queues à la partie supérieure.

La première distillation nous donna les nombres du tableau ci-joint. Elle avait duré dix heures.

Nous avons chauffé à la même température (160° ext.) et pendant le même temps, un échantillon du produit initial.

D'autre part, nous avons fait un mélange de parties aliquotes des différentes fractions. Les nombres suivants attestent une légère altération du produit initial.

	F	$[\alpha_J]$
Produit initial........................	122-127°	31,83
Chauffé 10 h. à 160° ext..........	118-124°	30
Reconstitué par le mélange des fractions..	122-126°	31,2

Première distillatiou

	Masse en g.	Température de fusion	Pouvoirs rotatoires (sol. C^6H^6, c = 0,1 g./cm³)			Dispersion
			α_J	α_V	α_B	B/J
Produit initial	2300	122-127	31,83	36,16	00,50	1,90
I	100	75-78	22,66	25,50	43,33	1,91
II	222	88-91	25,83	30,16	50,83	1,96
III	807	124-126	30,33	34,83	58,83	1,94
IV	500	130-131	32,66	37,50	63,83	1,95
V	350	131,5-135	34,66	39,33	66,5	1,92
Résidu 257 g. F. 122-134° redistillé — 6	22	127-132	34,16	39,33	65,5	1,92
7	85	133-137	35	39,66	67,5	1,93
8	100	133-138	35,33	41,16	68,33	1,93
9	5	128,5-136	36	41	69,33	1,92

Têtes. — Les fractions I et II à bas point de fusion ne possèdent pas la teneur en chlore exigée par la formule $C^{10}H^{17}Cl$.

La fraction I contient Cl 0/0 : 13,16
— II — 16,80 (au lieu de 20,58)

Ces fractions redistillées ensemble donnèrent en tête un produit

F. 48-51° contenant 1,68 0/0 de chlore. Cristallisé dans CH^3OH il fournit finalement un solide, exempt de chlore.

F	α_J	α_V	α_B	$\frac{B}{J}$	
54-55°	8°,79	9°,52	18°,31	2,08	(C^6H^6 conc. 0,02 g./cm³)

C'est du camphène partiellement racémisé ainsi que le prouve sa transformation en isobornéol par acétylation, puis saponification de l'éther sei formé.

Nous pensons que ce camphène plus ou moins chlorhydraté, préexistait dans le produit initial.

Corps. — Les fractions de corps redistillées donnèrent des produits dont les paliers de fusion s'échelonnent entre 122-127° pour les têtes et 134,5°-136,5° pour les queues.

Queues. — Les queues de 1re distillation (fractions 7 et 8) permirent d'isoler 30 g. d'un produit possédant les constantes suivantes :

Ebullition........	145-146°/147 m/m	
Fusion..........	136-138°	
$[\alpha_J]$..............	36°,66	
$[\alpha_V]$..............	41°,66	$\frac{B}{J}$: 1,92 (Sol. C^6H^6, conc. 0,1 g. cm³)
$[\alpha_B]$..............	70°,33	

C'est le produit du plus haut point de fusion et de plus fort pouvoir rotatoire que nous ait donné cette opération : il se trouve en queue de distillation.

Cristallisation.

I. Des échantillons d'un même chlorhydrate F. 127,5-128°,5 furent disssous, à chaud, dans le minimum de solvant.

Après dissolution complète, on refroidit à 0°, laisse revenir à 16°, essore, sèche 1 heure sous vide. Voici le tableau des résultats obtenus :

Solvant	Palier de fusion du produit obtenu	Pouvoirs rotatoires / Dans le benzène					Concent. en g./cm³
		$-\alpha_D$	$-\alpha_J$	$-\alpha_V$	α_B	Dispersion B/J	
Acétone..............	130,5-132,5	33,5	35	39,66	67,5	1,93	0,1
Ac. acétique..........	133-134	34,8	36	40,5	69,3	1,92	0,1
Tétrachlorure de carbone.	134-135	33,45	36,2	40,7	67,8	1,87	0,02
Toluène	131,5-133	33,7	35,7	41	67,3	1,88	0,05
Benzène	132-134	35,6	36	40,3	67,3	1,87	0,05
Pétrole (Eb. : 60-100).....	130-134	35,6	36,3	41	69,3	1,90	0,05
Chloroforme	132-133	35,6	36	40,3	68,3	1,89	0,05
Acétate d'éthyle........	133-134	35	36,3	41	69	1,90	0,05

II. Le même chlorhydrate (F. 127,5-128°,5) soumis dans les conditions précédemment indiquées à des cristallisations répétées dans

le chloroforme, donne des produits fondant de plus en plus haut jusqu'à 137°.

Produit initial.............	150 g.	127,5-128,5
Après la 1re Crist...........	80 g.	132 -133
— 2e —	37 g.	134,5-135,5
— 3e —	15 g.	136 -137
— 4e —	7 g.	137 -138
— 5e —	3 g.	137 -138

III. La distillation du chlorhydrate de pinène ordinaire nous ayant laissé supposer que ce produit contenait du camphène plus ou moins chlorhydraté, nous avons fait l'essai suivant dans l'intention :

1° de dissocier le chlorhydrate de camphène, en carbure et ClH ;

2° d'éliminer le carbure sous forme d'acétate d'isobornyle.

Nous espérions ainsi « purifier » plus rapidement le chlorhydrate de pinène.

Le produit initial fut traité à 90° pendant 3 heures par de l'acide acétique, en présence d'acide benzène sulfonique pur, lequel est un excellent catalyseur de l'acétylation du camphène, en utilisant les proportions suivantes :

Chlorhydrate	1600 g.
CH^3CO^2H crist..............	700 g.
$C^6H^5SO^3H$..................	10 g.

On laisse refroidir, essore et recristallise le solide dans l'acide acétique ; les eaux-mères sont additionnées de glace, les nouveaux précipités recristallisés dans l'acide acétique. Toutes récupérations faites, le produit initial se trouve ainsi fractionné :

(Les pouvoirs rotatoires sont pris dans C^6H^6, conc. : 0,05 g./cm³)

	Masse en g.	F	$-\alpha_J$	$-\alpha_B$	B/J
Produit initial	1600	127-128	32	61,66	1,92
I	180	136-138	35,66	68,66	1,92
II	350	133-136	35,33	66,66	1,88
III	175	130,5-133	33	63,33	1,91
IV	95	128-129	33,33	64,33	1,93
V	245	124,5-125	32	61,66	1,92
VI	305	106-113	30,33	63	2,07
Huile..................	226	Eb_{21} : 95-98			

Une nouvelle cristallisation de la fraction 1 n'élève pas son point de fusion.

Sublimation.

L'appareil utilisé comprenait un ballon complètement immergé dans un bain d'huile porté à 160°.

Le ballon était surmonté d'un tube large, long d'un mètre où le sublimat se condensait. Entre l'extrémité de ce tube et la trompe,

nous avions intercalé deux flacons contenant l'un de l'huile de paraffine (167 g.), l'autre 100 cm³ de soude normale. Ces deux flacons étaient maintenus à 0°. Ainsi les vapeurs de chlorhydrate non condensées, ou éventuellement l'acide chlorhydrique provenant de sa décomposition, ne pouvaient accéder à la trompe avant d'avoir barbotté dans l'huile de vaseline et la lessive de soude, ce qui nous permettait de contrôler l'opération.

La sublimation terminée, il fut ainsi constaté :

1° Que le produit n'avait pas perdu de ClH (ni l'huile de vaseline, ni la solution sodique n'en avaient retenu) ;

2° Qu'une petite quantité de produit était passé en solution dans l'huile de vaseline car sa rotation, prise sous 20 cm., était :

avant l'opération .... $\rho_D = + 50'$
après — .... $= + 30'$

Nous prenions les températures de fusion et les pouvoirs rotatoires en différents points du sublimat et sur le résidu. Les portions de plus haut point de fusion étaient ensuite soumises à une nouvelle opération. Le tableau suivant résume schématiquement la manière selon laquelle s'échelonnaient les points de fusion au cours de ces sublimations. Il indique notamment que le produit fondant le plus bas se trouve dans les têtes, celui qui fond le plus haut dans le résidu de sublimation. Les portions numérotées sont celles dont nous avons mesuré le pouvoir rotatoire (benzène, conc. 0,05 g/cm³), nombres que nous indiquons dans le tableau suivant :

Produit initial (0) 127,5-128,5	Sublimat ↑↓	86 (1)
		127,5-133
		129,5-134
		131,5-136
		127,5-131,5
Résidu		131,5-135

131,5-135	Sublimat ↑↓	117-119 (2)
		126,5-130,5
		126,5-131,5 (3)
		133-137
		131,5-135
		130,5-135
Résidu		136-138

135-136	Sublimat ↑↓	133-135 (4)
		133-136
		135-136,5
		138-139
		135-138
Résidu		135,5-136,5 (5)

138-139	Sublimat ↑↓	135
		131-133 (6)
		138-139
Résidu		139-140 (7)

Fraction	F	$-\alpha_J$	$-\alpha_B$	B/J
(0) Produit initial	127,5-128,5	35°	66,66	1,90
(1)	86° →	35,66	68,66	1,92
(2)	117-119	35,33	68,33	1,93
(3)	126,5-131,5	35,66	69	1,93
(6)	131-133	36,33	70	1,92
(4)	133.135	36,66	71,33	1,94
(5)	135,5-136,5	36,66	71	1,93
(7)	139-140	36,66	72	1,96

La fraction (7) conserve le même point de fusion 139-140° après cristallisation dans l'alcool méthylique pur.

Soumise à une sublimation lente dans un long tube légèrement incliné, chauffé électriquement de telle façon que sa température fut graduellement décroissante de 100 à 15°, l'extrémité froide étant reliée à la trompe par l'intermédiaire d'un tube en U refroidi à — 20°, elle donna sous un vide de 7 mm. au bout de 25 heures, les fractions suivantes :

Têtes	132-134°	(Traces)
↑	133-136	(Traces)
|	137-138	0,2 g.
↓	138-139	5 g. (1)
Queues	139-140	5 g.

Cette opération, bien qu'elle ait séparé des têtes de plus bas point de fusion, n'éleva donc pas celui des queues.

Chlorhydrate droit. — Nous avons soumis à la sublimation les queues de distillation du chlorhydrate droit (F. 136-138°) et avons ainsi isolé, en queue de sublimation, un produit F. 138-139°, température que nous n'avons pu dépasser.

Un mélange à parties égales de chlorhydrate gauche (1) F. 138-139°, et de chlorhydrate droit F. 138-139° fond également à 138-139°.

En conclusion de ces essais, il semble que les corps dont le mélange constitue le chlorhydrate solide de pinène soient difficiles à séparer par les méthodes de fractionnement ordinaires.

Peut-être existe-t-il entre eux un équilibre d'isomérie ainsi que l'admettent Meerwein et van Emster (2).

Quoi qu'il en soit, et quels que soient ces constituants, si l'on s'attache à isoler parmi eux celui qui, fondant le plus haut, semble le plus rebelle à toute « purification » ultérieure, on remarquera que, de ce point de vue, nous avons obtenu les résultats suivants :

		F
par distillation	(Chlorhydrate droit)	136-138°
par cristallisation (Chlorh. gauche)	dans CH^3CO^2H	136-138°
	dans $CHCl^3$	137-138°
par sublimation	Chlorhydrate droit	138-139°
	Chlorhydrate inactif	138-139°
	Chlorhydrate gauche	139-140°

Et que ces températures de fusion sont les plus élevées qui aient été trouvées pour le produit solide de la chlorhydratation du pinène.

(2) Meerwein et van Emster, *D. ch. G.*, 1912, t. 55, p. 2500.

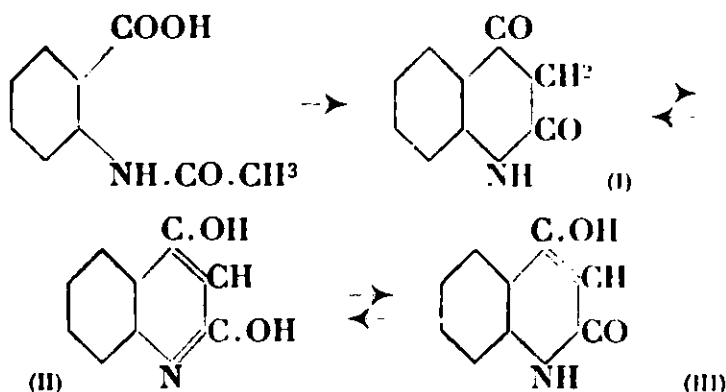
N° 84. — Sur les produits de condensation de l'ortho-homophtalimide avec les aldéhydes aromatiques; par M. André MEYER.

(6.4.1932.)

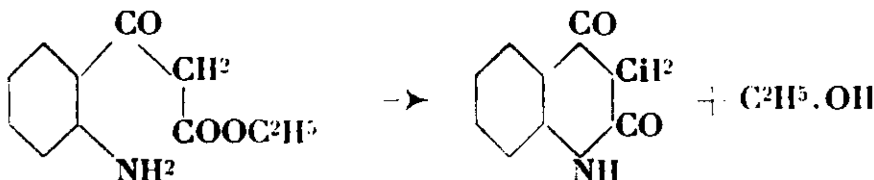
L'*oxycarbostyrile* se comporte dans ses réactions comme un dérivé dihydroxylé, et il n'a pas été possible de mettre en évidence un groupe *méthylénique actif.*

L'*homophtalimide* peut être comparée à l'acide barbiturique, l'oxindol, l'indane-dione, etc.. Elle se condense avec les aldéhydes aromatiques pour donner des composés doués de colorations voisines de celles des iso-indogénides.

Le γ-*oxy-carbostyrile* (*2.4-dihydroxyquinoléine* ou *4-oxy-quinolone-2*) est aujourd'hui une matière première facilement abordable; il s'obtient, en effet, ainsi que ses dérivés N substitués, par déshydratation de l'acide acétylanthranilique :



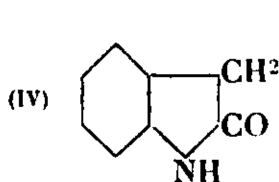
Cette réaction, de même que la cyclisation de l'*éther aminobenzoylacétique* :

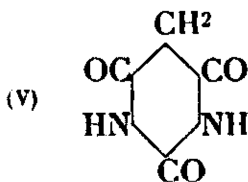


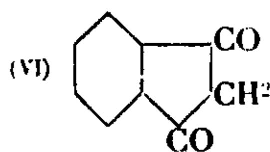
conduirait à attribuer au γ-oxycarbostyrile la constitution *méthylénique* (I), c'est-à-dire d'une *dicéto-2.4-tétrahydroquinoléine*.

Les propriétés de la *quinisatoxime* (Baeyer et Homolka) (1) obtenue par nitrosation du γ-oxycarbostyrile, rendaient notamment très plausible cette conception. Dans cette hypothèse, le γ-oxycarbostyrile pourrait être rapproché d'autres molécules hétérocycliques, comme l'*oxindol* (IV), l'*acide barbiturique* (V), l'*indane-dione* (VI), etc.

(1) Baeyer et Homolka, *D. ch. G.*, 1884, t. 17, p. 985.

(IV) 

(V) 

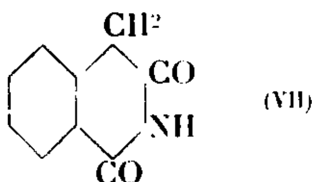
(VI) 

qui présentent un enchaînement atomique comparable. Je m'étais proposé de vérifier si les réactions de l'oxycarbostyrile correspondaient à cette constitution.

On sait que l'existence d'un groupement *méthylénique actif* peut être démontrée par la faculté que présente une molécule à se condenser avec les aldéhydes aromatiques. J'avais donc cherché à réaliser en premier lieu cette condensation, avec le γ-oxycarbostyrile, en 1913-1914, et à cet effet de nombreuses tentatives, dans les conditions les plus variées, ont été faites à cette époque. Le mélange du γ-oxycarbostyrile et d'aldéhyde aromatique a été chauffé, soit seul, soit en présence de solvants à points d'ébullitions élevés, en utilisant divers catalyseurs ou agents de condensation. Des essais en milieux acides ou alcalins ont également été réalisés. Ces recherches, abandonnées en 1914, furent reprises en 1927, à la Faculté des Sciences de Caen, puis en 1930, à la Faculté des Sciences de Dijon (ces dernières avec la collaboration de M. Robert Vittenet) : elles n'ont pu aboutir à la séparation et à l'identification d'aucun produit de condensation défini. Dans nos dernières tentatives, nous avions essayé l'action de réactifs favorisant le passage de la forme *énolique* à la forme *cétonique*. Nous avions étudié l'action du brome, afin de substituer Br^2 aux atomes d'hydrogène du groupe CH^2, et enfin nous avions fait réagir sur le γ-oxycarbostyrile les réactifs principaux de la fonction cétonique ; toutes ces expériences ont échoué. La *p*-nitrosodiméthylaniline ne se condense pas non plus avec le γ-oxycarbostyrile.

Il semble donc que le γ-oxycarbostyrile se comporte comme une *dihydroxy-quinoléine vraie.*

L'*homophtalimide* (VII), isomère du γ-oxycarbostyrile, préparée en 1886 par Gabriel, possède, au contraire, un groupe *méthylénique* doué d'aptitudes réactionnelles :



(VII)

Elle présente les caractères d'une *tétrahydro-1.3-dicéto-iso-quinoléine*, et conduit par diverses réactions, à la synthèse des dérivés de l'isoquinoléine et à l'isoquinoléine elle-même (2).

Gabriel en 1887, a signalé qu'elle se combine avec le diazobenzène, et que, chauffée avec un excès de benzaldéhyde, elle fournit

(2) GABRIEL, *D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 1654 et 2354.

un produit de condensation, dont il n'a d'ailleurs pas indiqué la coloration (3).

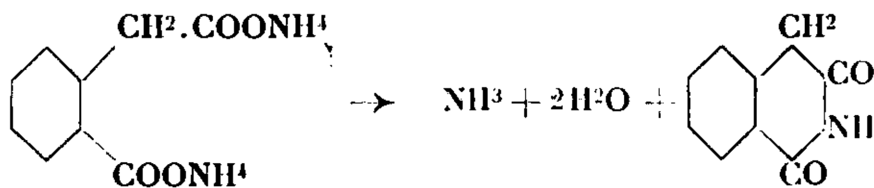
Par son enchaînement atomique, l'homophtalimide rappelle également l'oxindol, l'acide barbiturique etc.

En 1920, MM. Auguste Lumière et F. Perrin (4) ont souligné l'analogie de constitution de l'homophtalimide et de l'acide barbiturique, et observé que les *dialcoylhomophtalimides* renferment le même groupement que les dérivés dialcoylés de l'acide barbiturique (*véronal*, etc.). Ils ont étudié les propriétés physiologiques des dialcoylhomophtalimides ; celles-ci possédent également des propriétés hypnotiques. A l'analogie de constitution correspond ainsi l'analogie de propriétés pharmacodynamiques.

M. Auguste Lumière a eu l'extrême amabilité, — ce dont je lui exprime mes meilleurs remerciements, — de faire étudier les propriétés physiologiques des dérivés dialcoylés du γ-oxycarbostyrile. Le *diéthyl-γ-oxycarbostyrile* est entièrement dépourvu de propriétés hypnotiques, et se comporte, au point de vue pharmacodynamique, comme un dérivé de l'*hydroxyquinoléine* (*communication particulière*). Ces résultats conlirment la constitution dihydroxyquinoléique que les réactions chimiques conduisent à attribuer au γ-oxycarbostyrile.

J'ai étudié les produits de condensation de l'homophtalimide avec divers aldéhydes aromatiques, afin d'établir les relations entre la constitution et la coloration des molécules ainsi obtenues, et d'en comparer les propriétés avec celles des composés hétérocycliques analogues. Ces résultats ont été communiqués le 10 juin 1927 à la Société Chimique de France (communication préliminaire) et le 2 avril 1928 à l'Académie des Sciences (5).

Homophtalimide. — L'homophtalimide ayant servi à ces recherches a été préparée par la méthode de Gabriel : dissolution de l'acide homophtalique dans l'ammoniaque, évaporation à sec et chauffage vers 200-220°, au bain d'huile, du sel ammoniacal obtenu :



La masse fondue, reprise par l'acide acétique bouillant, abandonne l'homophtalimide, qui est recristallisée dans l'alcool.

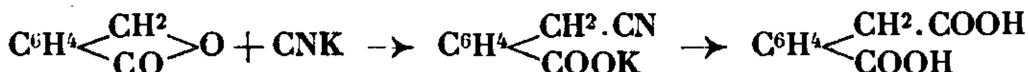
Acide homophtalique. — L'acide homophtalique, employé comme matière première, a été préparé par plusieurs méthodes.

En premier lieu, j'ai essayé celle de Wislicenus (6) à partir du *phtalide*.

(3) Gabriel, *D. ch. G.*, 1887 t. 20, p. 1198.
(4) Auguste Lumière et F. Perrin, *C. R.* 1920, t. 171, p. 637; *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 1022.
(5) *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1214.
(6) Wislicenus, *Lieb. Annalen*, 1886, t. 233, p. 102.

La *phtalimide*, réduite par le zinc et la soude (Reissert, 7) fournit le *phtalide*, avec un bon rendement.

L'action du cyanure de potassium sur le phtalide conduit au nitrile-acide homophtalique (Wislicenus) :



Conformément aux indications de Wislicenus, la réaction du cyanure de potassium sur le phtalide doit être effectuée à une température de 180-185° et sur de petites portions, ne dépassant pas 20 g., sinon, on a des rendements défectueux.

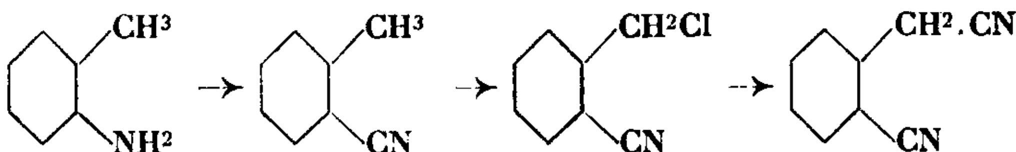
En second lieu, la préparation de l'acide homophtalique a été réalisée par le procédé de Graebe et Trümpy (8), Dieckmann et Meiser (9), consistant à réduire l'*acide phtalonique* par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge :



L'*acide phtalonique* lui-même est obtenu par oxydation du naphtalène par le permanganate de potassium [Tcherniac (10), Graebe et Trümpy (11), Cornillot (12).]

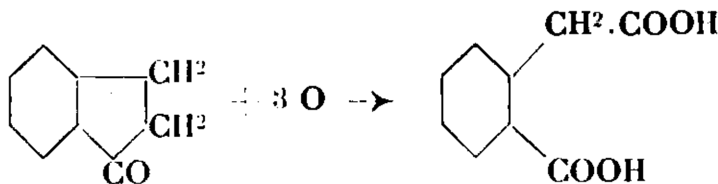
Ce procédé donne des résultats satisfaisants; il est long, et coûteux par suite de l'emploi d'acide iodhydrique.

Gabriel et Otto (13), Gabriel et Landsberger (14) préparent le dinitrile homophtalique à partir de l'ortho-toluidine :



Cette méthode est longue et surtout pénible, à cause des propriétés lacrymogènes et vésicantes du nitrile halogéné.

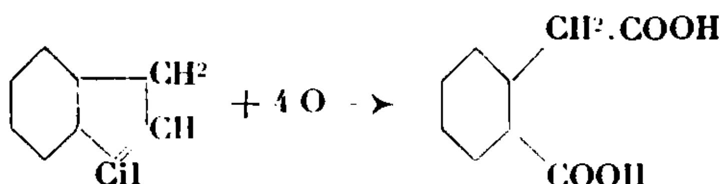
L'oxydation de l'*indanone* ou i-hydrindone, fournit l'acide homophtalique, dans des conditions de rendements assez satisfaisantes, [Ingold et Piggott] (15).



(7) Reissert, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 1489.
(8) Graebe et Trümpy, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 369 et 375.
(9) Dieckmann et Meiser, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 3258.
(10) Tcherniac, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 490.
(11) Graebe et Trümpy, *loc. cit.*
(12) Cornillot *Ann. de Chim.*, 1927, t. **7**, p. 276.
(13) Gabriel et Otto *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 2224.
(14) Gabriel et Landsberger, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 2733.
(15) Ingold et Piggott, *J. Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 1497.

Quant à l'indanone elle-même, elle a été préparée suivant les indications des mêmes auteurs (16), modifiées par Mlle Amagat (17) en cyclisant le chlorure de β phénylpropionyle.

J'ai aussi essayé une méthode indiquée par Haüsler et Schieffer (18) consistant à oxyder l'indène par le permanganate de potassium.



Cette réaction donne de très mauvais rendements en acide homophtalique, et n'a pu être employée à une préparation régulière. Avec la collaboration de M. Robert Vittenet, j'ai repris l'étude de l'oxydation de l'indène, en 1930, en utilisant le mélange sulfochromique, ce qui nous a conduits à instituer un procédé très simple et satisfaisant d'obtention de l'acide homophtalique : on trouvera dans un autre Recueil les détails concernant cette réaction.

Mais, pour la préparation de l'acide homophtalique employé aux recherches décrites dans ce mémoire, j'ai utilisé à peu près exclusivement le procédé de Wislicenus et celui de Graebe et Trümpy ; on s'explique aisément, en appliquant ces méthodes, que les travaux sur l'homophtalimide et ses dérivés n'ont pu progresser que lentement, depuis une quarantaine d'années, malgré tout l'intérêt présenté par ce noyau isoquinoléique.

Produits de condensation de l'homophtalimide avec les aldéhydes aromatiques.

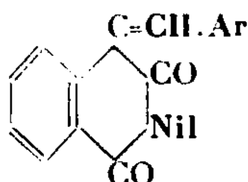
La condensation s'effectue de préférence en milieu alcoolique, en chauffant au bain-marie, au réfrigérant à reflux, molécules égales d'homophtalimide et d'aldéhyde aromatique, en présence de pipéridine ou de diéthylamine. En l'absence de bases agissant comme catalyseurs, la réaction est beaucoup plus lente. Au bout de quelques heures, la condensation est terminée; le mélange réactionnel s'est fortement coloré, et le produit résultant, peu soluble, se précipite déjà à chaud.

Dans certains cas, il est préférable d'employer l'acide acétique comme solvant, avec addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré comme agent de condensation.

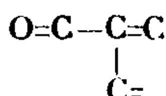
Le rendement est en général très satisfaisant. Il suffit d'une recristallisation dans l'alcool ou l'acide acétique pour obtenir le colorant à l'état pur.

Les produits de condensation ainsi préparés sont tous colorés et répondent à la formule générale :

(16) Ingold et Piggott, *loc. cit.*, p. 1488.
(17) Mlle Amagat, *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 941.
(18) Haüsler et Schieffer *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 28.



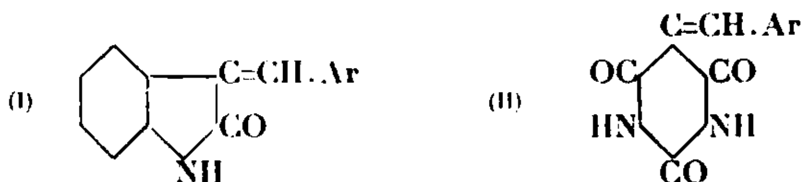
La coloration est apportée dans la molécule par la présence d'un système de doubles liaisons conjuguées :



et aussi par l'influence du noyau aromatique accolé à l'hétérocycle.

Suivant la nature des substituants et des auxochromes introduits dans le noyau aromatique de l'aldéhyde générateur, la coloration varie du jaune clair à l'orangé et au rouge.

Les propriétés et la coloration de ces composés les rapprochent notamment des *iso indogénides*, étudiés par MM. Wahl et Bagard (19)



dont ils diffèrent par un groupe CO intercalé entre le noyau benzénique et le NH (I).

Conrad et Reinbach (20) et Weiuschenk (21) ont étudié les produits de condensation de l'acide barbiturique avec les aldéhydes aromatiques, qui possèdent la formule générale (II) mais sont en général *incolores*. Pour voir apparaître la coloration dans ce groupe de composés, il faut introduire en *para* du groupe CH, dans le noyau Ar, des *auxochromes* puissants, tels que OH ou $N(CH^3)^2$, ou encore, accumuler les doubles liaisons conjuguées, comme dans les produits résultant de la condensation de l'acide barbiturique avec le furfurol ou l'aldéhyde cinnamique.

L'influence du noyau aromatique sur la coloration des dérivés de l'homophtalimide apparaît ici d'une manière évidente, puisque ceux-ci ne diffèrent des dérivés barbituriques que par la substitution du groupe CO-NH par une chaîne benzénique.

Pour rappeler l'analogie de constitution et de propriétés des dérivés de l'homophtalimide avec les indogénides, nous proposerons, M. Vittenet et moi, de les désigner, comme nous l'indiquons dans un mémoire inséré dans un autre Recueil, par le terme de *isocarbimidindogénides*. Nous y discuterons d'une manière générale les relations entre la constitution et la coloration de ce groupe de composés.

(19) Wahl et Bagard, *Bull. Soc. chim.* (4), 1909, t. **5**, p. 1033.
(20) Conrad et Reinbach, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1339.
(21) Weinschenk, *Ibid.*, 1901, t. **34**, p. 1685.

p-Toluylène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N=CH.C^6H^4.CH^3(p)$. — Cristallise de l'alcool en fines aiguilles jaune foncé, fondant à 199°, solubles en rouge grenat dans SO^4H^2 concentré; sa solution chloroformique précipite en jaune orangé avec Cl^4Sn.

Dosage d'azote. — Subst., 0,2393 g.; N : 11,3 cm³; à 22°,5 sous 736,8 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,29. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^2N$: N 0/0, 5,32.

Cinnamylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N=CH.CH.CH.C^6H^5$. — Préparé en milieu acétique, ce composé cristallise en feuillets jaune orangé, fondant à 223°, solubles en violet foncé dans SO^4H^2 concentré, précipitant en orangé avec le chlorure stannique anhydre.

Dosage d'azote. — Subst., 0,2501 g.; N: 11,8 cm³ à 21° sous 740,9 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,34. — Calculé pour $C^{18}H^{13}O^2N$: N 0/0, 5,09.

ortho-Nitrobenzylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N=CH.C^6H^4.NO^2$ (*o*-).—La condensation de l'aldéhyde *o-nitro-benzoïque* avec l'homophtalimide est effectuée en milieu acétique bouillant, en présence de ClH comme catalyseur. On obtient des aiguilles jaune soufre, fusible à 235-236°, solubles en jaune dans l'acide sulfurique concentré, donnant une combinaison jaune avec Cl^4Sn.

Ce composé a été décrit, quelque temps après ma communication préliminaire à la Société chimique de France (10 juin 1927), par MM. R. D. Haworth et H. S. Pink (22), qui l'ont obtenu en milieu pyridique à l'ébullition, en présence de pipéridine.

Dosage d'azote. — Subst., 0,1544 g.; N : 12,7 cm³ à 22°,5 sous 741,4 mm. — Trouvé : N 0/0, 9,32. — Calculé pour $C^{16}H^{10}O^4N^2$: N 0/0 9,52.

méta-Nitrobenzylidène-homophtalimide $C^9H^5O^2N=CH.C^6H^4NO^2(m\text{-})$. — Obtenue comme son isomère, elle se présente en aiguilles jaune clair, fondant à 273°, solubles en jaune dans SO^4H^2 concentré, donnant une combinaison jaune avec Cl^4Sn.

Dosage d'azote. — Subst., 0,1151 g.; N : 10 cm³ à 24°,5 sous 737,6 mm. — Trouvé : N 0/0, 9,66, — Calculé pour $C^{16}H^{10}O^4N^2$: N 0/0, 9,52.

para-Nitrobenzylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N=CH.C^6H^4.NO^2$ — (*p*-). Constitue des aiguilles jaune foncé, fondant à 263°, se dissolvant en jaune dans SO^4H^2 concentré.

Dosage d'azote. — Subst, 0,1470 g.; N : 12 cm³ à 17° sous 748,2 mm. — Trouvé : N 0/0, 9,47. — Calculé pour $C^{16}H^{10}O^4N^2$: N 0/0, 9,52.

Fural-homophtalimide. $C^9H^5O^2N=CH.C^4H^3O$. — On chauffe au bain-marie une solution alcoolique équimoléculaire de furfurol et d'homophtalimide, additionnée de quelques gouttes de diéthylamine. La solution, colorée en verdâtre, laisse déposer des feuillets marron, cristallisant de l'acide acétique en fines aiguilles marron à reflets verdâtres, sublimables, fondant à 240°, solubles en rouge dans SO^4H^2, en vert foncé dans l'acide perchlorique, dont les solutions organiques précipitent en orangé foncé avec le chlorure stannique.

Dosage d'azote. — Subst, 0,2410 g.; N : 12,1 cm³ à 20° sous 742 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,66. — Calculé pour $C^{14}H^9O^3N$: N 0/0, 5,85.

(22) R. D. Haworth et H. S. Pink, *J. chem. Soc.*, 1927, t. 131, p. 2345.

Isophtalylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N{=}CH.C^6H^4.CHO$ (*m*-).— Les aldéhydes *iso-* et *téréphtalique* se condensent molécule à molécule avec l'homophtalimide, la seconde fonction aldéhyde restant libre.

L'aldéhyde isophtalique conduit à des aiguilles jaune clair, fondant à 292°, solubles en orangé dans SO^4H^2, en brun orangé dans l'acide perchlorique, donnant une combinaison jaune avec le chlorure stannique.

Dosage d'azote. — Subst., 0,2388 g.; N : 11,8 cm³ à 22° sous 739,3 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,5. — Calculé pour $C^{17}H^{11}O^3N$: N 0/0, 5,05

Téréphtalylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N{=}CH.C^6H^4.CHO$ (*p*-).— Ce corps constitue des aiguilles d'un jaune plus foncé que l'isomère précédent. Il fond à 297-298°, se dissout en rouge dans l'acide sulfurique concentré, en orangé dans l'acide perchlorique et donne une combinaison jaune avec Cl^4Sn.

Dosage d'azote. — Subst., 0,2365 g.; N . 11,6 cm³ à 23°,5 sous 734,6 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,45. — Calculé pour $C^{17}H^{11}O^3N$: N 0/0, 5,05.

Salicylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N{=}CH.C^6H^4.OH$ (*o*) — L'aldéhyde salicylique fournit des aiguilles jaune clair, fusibles à 215°, solubles en jaune verdâtre avec fluorescence dans l'acide sulfurique concentré, en jaune dans les alcalis caustiques, et produisant une combinaison jaune à reflets verdâtres avec Cl^4Sn.

Dosage d'azote. — Subst., 0,2457 g.; N : 12,2 cm³ à 22° sous 736,4 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,56. — Calculé pour $C^{16}H^{11}O^3N$: N 0/0, 5,28.

o-Méthoxybenzylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N{=}CH.C^6H^4.OCH^3$ (*o*-).— L'éther méthylique, préparé par condensation avec l'aldéhyde méthylsalicylique, se présente en petits cristaux jaunes, fondant à 175-176°, solubles en rouge cramoisi dans l'acide sulfurique, donnant une combinaison chlorostannique rouge et une combinaison orangé foncé avec l'acide perchlorique.

Dosage d'azote. — Subst., 0,1833 g.; N : 8,2 cm³ à 18°,5 sous 744,2 mm. — Trouvé : N 0/0. 5,13. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^3N$: N 0/0, 5,02.

m-Méthoxybenzylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N{=}CH.C^6H^4.OCH^3$ (*m*-). — L'isomère *méta* forme de fines aiguilles jaune clair, fondant à 176°, solubles en orangé dans SO^4H^2 concentré.

Dosage d'azote. — Subst., 0,2452 g.; N : 11,3 cm³ à 13° sous 727,8 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,26. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^3N$: N 0/0, 5,02.

p-Oxybenzylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N{=}CH.C^6H^4.OH$ (*p*-).— Petits cristaux orangé foncé, fondant à 238°, solubles en jaune orangé dans la soude, en rouge cramoisi dans SO^4H^2.

Dosage d'azote. — Subst , 0,3227 g.; N : 13,85 à 16° sous 746,5 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,99. — Calculé pour $C^{16}H^{11}O^3N$: N 0/0, 5,28.

Anisylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N{=}CH.C^6H^4.OCH^3$ (*p*-). — Constitué, après cristallisation de l'acide acétique, par de fines aiguilles jaune orangé, fondant à 195°, ce corps est soluble en rouge violet dans SO^4H^2; il donne des combinaisons orangées avec l'acide perchlorique et le chlorure stannique.

Dosage d'azote. — Subst., 0,2305 g.; N : 10,3 cm³ à 21° sous 740,9 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,08. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^{3}N$: N 0/0, 5,02.

ortho-Vanillylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N{=}CH.C^6H^3(OH)(OCH^3)$ (1.2-). — L'ortho-oxy-méta-méthoxybenzaldéhyde fournit avec l'homophtalimide de fines aiguilles jaune très clair, sublimables, fondant à 311°, solubles en rouge orangé dans SO^4H^2, en jaune clair dans la soude et donnant des combinaisons jaune orangé et jaune respectivement avec l'acide perchlorique et le chlorure stannique.

Dosage d'azote. — Subst., 0,2223 g.; N : 9 cm³ à 21° sous 733,2 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,53. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^{4}N$: N 0/0, 4,75.

Vanillylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N{=}CH.C^6H^3(OCH^3)(OH)$ (3-4-). — Avec la vanilline, en milieu alcoolique, on a obtenu deux composés, l'un constituant des aiguilles *orangées*, précipitant par refroidissement de la liqueur bouillante, et fondant à 178-180°; l'autre, qui cristallise des eaux-mères par concentration, est beaucoup plus soluble; il fond après recristallisation à 165° et se présente en aiguilles *jaunes*.

Lorsqu'on chauffe le produit jaune, il présente un phénomène de thermochromie et passe à la coloration orangée Si l'on mélange le composé jaune avec le composé orangé, les points de fusion des mélanges, au bloc Maquenne, s'échelonnent entre 130 et 140°; ils dépendent d'ailleurs de la vitesse de chauffe. En prenant à nouveau le point de fusion de ces mélanges, après les avoir laissés se solidifier, on trouve un point de fusion constamment voisin de 165°. Il y a donc eu une transformation par fusion.

On peut admettre qu'on se trouve en présence de *deux variétés stéréo-isomères* de la vanillylidène-homophtalimide.

Ces deux variétés sont solubles en violet rouge dans SO^4H^2, en orangé dans la soude et donnent une combinaison chlorostannique rouge orangé, une combinaison perchlorique brun orangé.

On peut rapprocher ces faits de ceux observés par MM. Wahl et Bagard (23), avec les iso-indogénides : le *pipéronal-oxindol* paraît également exister sous deux formes, de points de fusion, de colorations et de solubilités différents. On connaît, du reste, d'assez nombreux exemples de composés présentant la stéréoisomérie, chez lesquels l'isomère *cis* et l'isomère *cis-trans* ne possèdent pas la même coloration.

Dosages d'azote. — I. *Forme orangée.* — Subst., 0,2047 g.; N : 8,7 cm³ à 12° sous 731,5 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,90. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^{4}N$: N 0/0, 4,75. — II. *Forme jaune.* — Subst., 0,2214 g.; N : 9,4 cm³ à 10° sous 732,8 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,94. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^{4}N$: N 0/0, 4,75

Pipéronylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N{=}CH.C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}CH^2$(3-4). — Ce composé constitue de fins cristaux jaune foncé, fondant à 218-219°, solubles en violet dans SO^4H^2, donnant une combinaison orangé foncé avec Cl^4Sn et une combinaison orangée avec l'acide perchlorique.

Dosage d'azote. — Subst., 0,1926 g.; N : 8 cm³ à 21° sous 743,5 mm. — Trouvé N 0/0, 4,72. — Calculé pour $C^{17}H^{11}O^{4}N$: N 0/0, 4,78.

(23) WAHL et BAGARD, *loc. cit.*, p. 1037.

Une remarque intéressante et qui semble générale, c'est que les dérivés du pipéronal, de la vanilline, de l'aldéhyde anisique, de l'aldéhyde cinnamique, etc. ont conservé l'odeur particulière, quoiqu'atténuée, des aldéhydes générateurs, et ceci malgré plusieurs recristallisations. Il en est ainsi chez les dérivés de la phénylisoxazoloue, étudiés antérieurement, et chez d'autres composés à fonction éthylénique préparés à partir des mêmes aldéhydes (pyrazolones, etc.).

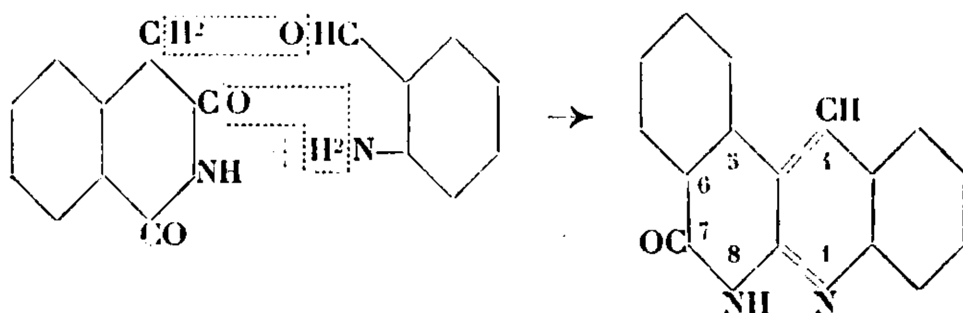
p-Diméthylamino-benzylidène-homophtalimide. $C^9H^5O^2N{=}CH . C^6H^4.N(CH^3)^2$ (*p*-). — L'introduction de l'auxochrome *amino* dans la molécule apporte un renforcement considérable de la coloration en même temps qu'elle exalte la réactivité du groupement aldéhydique. Le *p-diméthylaminobenzaldéhyde* conduit ainsi à de superbes cristaux dichroïques, rouge feu, fusibles à 195°, solubles en jaune dans SO^4H^2. Le fait que l'acide sulfurique donne une coloration jaune, au lieu de fournir une coloration violette ou bleue peut s'interpréter, soit par un phénomène de salification, dû au groupe $N(CH^3)^2$, soit par la production d'un jaune d'ordre supérieur, produisant un déplacement des bandes d'absorption dans la partie visible du spectre.

D'ailleurs, en milieu acétique, on obtient sur laine et sur soie des teintures orangées.

Le colorant possède également une affinité pour la soie à l'acétate de cellulose, qu'il teint en milieu dispersif, à l'aide de sulforicinates, par exemple.

Dosage d'azote. — Subst., 0,1980 g.; N : 16,6 cm³ à 16°,5 sous 730 mm.— Trouvé : N 0/0, 9,49. — Calculé pour $C^{18}H^{16}O^2N^2$: N 0/0, 9,58.

Action de l'ortho-aminobenzaldéhyde. — L'ortho-aminobenzaldéhyde, chauffé, en milieu acétique, avec l'homophtalimide conduit à un composé hétérocyclique complexe par élimination de 2 molécules d'eau :



Ce composé cristallise de l'acide acétique en fines aiguilles très légèrement teintées en jaune, fondant à 246°.

C'est la *2.3.5.6-dibenzo-7.8-dihydro-7-céto-1.8-naphtyridine* préparée en 1927, par MM. Haworth et Pink (24), par réduction de l'ortho-nitro-benzalhomophtalimide; le groupe NO^2, réduit en NH^2, se condense alors avec le carbonyle voisin.

(24) Haworth et Pink *J. chem. Soc.*, 1927, t. 131, p. 2345-2349.

Dosage d'azote. — Subst., 0,1903 g.; N : 19,3 cm³ à 12° sous 724,5 mm. — Trouvé : N 0/0, 11,58. — Calculé pour $C^{16}H^{10}ON^2$: N 0/0, 11,38.

Ce produit est comparable aux dérivés obtenus par Noelting et Steuer (25), à l'aide de l'ortho-aminobenzaldéhyde, agissant respectivement sur l'indoxyle et l'oxythionaphtène.

On peut la comparer aussi aux dérivés de l'acridine et de la quinoxaline. La naphtyridine est incolore, mais se dissout dans l'acide sulfurique concentré en *jaune* avec une superbe *fluorescence bleue*; en solution alcaline, elle est également légèrement fluorescente (26).

N° 85. — Sur la préparation du dérivé monobenzoylé de la résorcine; par Jacques BENET.

(8.4.1932.)

La préparation du dérivé monobenzoylé de la résorcine se révèle une opération difficile, les méthodes préconisées jusqu'ici donnant de mauvais rendements. Au contraire la saponification partielle du dérivé dibenzoylé, par un mélange approprié de phosphates alcalins, surtout en présence de formol, permet de préparer ce dérivé avec des rendements de beaucoup supérieurs aux précédents.

La difficulté que rencontre le chimiste à préparer des monoéthers de corps présentant deux hydroxyles alcooliques ou phénoliques éthérifiables réside en général en ceci, que l'action des chlorures ou des anhydrides d'acides réalise l'éthérification totale. Et que d'autre part, l'action d'agents alcalins sur l'éther complet réalise la réaction inverse avec régénération non pas du monoéther mais du composé dihydroxylé initial.

C'est ainsi que si l'on veut préparer le dérivé mono-benzoylé de la résorcine $C^6H^4<^{OH}_{OCOC^6H^5}$ par l'action directe du chlorure de benzoyle sur le métadiphénol, la réaction s'accompagne à des degrés divers de la production du dérivé dibenzoylé $C^6H^4(OCOC^6H^5)^2$. Les rendements s'en trouvent fortement abaissés. C'est ce qu'ont fait Malin (1) et après lui Heinhorn (2), en se plaçant soit en milieu sodique, soit en milieu pyridique.

Par ailleurs ainsi que l'on devait s'y attendre, nous avons constaté que l'action des bases, même l'ammoniaque, réalise la saponification totale de l'éther dibenzoïque de la résorcine.

Mais nous avons constaté que les phosphates alcalins jouissent

(25) *D. ch. G.*, 1910, t. 43, p. 3512.

(26) Voir André MEYER et Robert VITTENET, *Ann. Chim.* (10), 1932, t. 17, p. 271-411.

(1) MALIN, *Lieb. Ann.*, 1857, t. 138, p. 76.

(2) HEINHORN, *Lieb. Ann.*, 1898, t. 301, p. 104.

de là propriété d'en opérer seulement la saponification partielle. Il nous est apparu qu'un mélange de phosphates di- et trisodiques dans les proportions que nous indiquerons plus bas réalise les conditions optima de cette saponification partielle; nous avons observé par ailleurs que l'aldéhyde formique, ajoutée à ce mélange de phosphates tend à en rendre l'action plus efficace et élève les rendements de la réaction.

La réaction ne présente pas de difficultés opératoires. Le dérivé dibenzoylé se prépare facilement par l'action d'un excès de chlorure de benzoyle sur une solution de résorcine à 10 0/0 de soude.

On maintient par agitation le chlorure de benzoyle en émulsion et au bout de quelques minutes on observe un échauffement notable. Le corps que l'on se propose d'obtenir précipite alors sous forme d'huile qui ne tarde pas à se solidifier; on le purifie par cristallisation dans le benzène ou l'alcool.

On le fait dissoudre ensuite dans l'alcool ordinaire, où il est soluble à chaud et on fait bouillir à reflux pendant 10 heures sa solution alcoolique mélangée à des solutions aqueuses saturées de phosphates di- et tri-sodiques (10 g. de dérivé benzoylé, 300 cm³ d'alcool et 30 cm³ de chacune des solutions saturées de phosphates); on filtre l'alcool refroidi (qui ne contient alors presque plus de dérivé dibenzoylé dans lequel il n'est soluble qu'à raison de 1 g. au litre) et on distille le filtrat au quart. L'adjonction d'eau (500 cm³ environ) détermine alors la précipitation du dérivé monobenzoylé. Rendement 60 0/0.

Si l'on opère, ainsi qu'il a été dit, en présence de formol les rendements s'élèvent à 90 0/0.

Le mélange réactionnel se compose comme suit :

Dérivé dibenzoylé de la résorcine	10 g.
Solution saturée de phosphate disodique	30 cm³
— — — tridisodique...	30
Formol (solution commerciale à 40 0/0).......	30
Alcool à 95°, environ........................	300

On observe dans ce cas un jaunissement de la liqueur et formation de petites quantités de résines insolubles.

Après 10 heures de chauffe environ, on extrait de la solution alcoolique le dérivé mono-benzoylé de la résorcine par le procédé indiqué plus haut. (Distillation et précipitation par l'eau.)

On s'est assuré de l'identité des produits obtenus au cours des deux réactions en présence et en l'absence de formol.

Le point de fusion de cet éther monobenzoïque est 133°.

L'action des alcalis le saponifie en donnant le benzoate correspondant et la résorcine.

Enfin on peut le purifier en le redissolvant dans quelques centimètres cubes d'alcool d'où on le reprécipite par l'eau.

N° 86. — Absorption dans l'ultra-violet des carbures éthyléniques $C^6H^5.(CH^2)^n.CH=CH^2$; par Mme RAMART-LUCAS et Mlle P. AMAGAT.

(9.4.1932.)

Les recherches exposées dans le présent mémoire ont eu pour objet l'étude de la variation d'absorption de molécules $C^6H^5.(CH^2)^n.CH=CH^2$ suivant la position respective sur la chaîne carbonée des deux groupes C^6H^5 et $CH=CH^2$. On a pu constater que l'influence mutuelle des deux chromophores cesse de se manifester dans l'ultra-violet moyen dès que plus d'un atome de carbone les sépare, et les spectres des homologues de l'allylbenzène sont, aux erreurs d'expériences près, identiques à celui de l'éthylbenzène. On a pu constater, d'autre part, que le styrolène et l'octylstyrolène ont sensiblement le même spectre d'absorption.

L'*octylstyrolène* ($C^{16}H^{24}$) s'obtient en déshydratant le phényldécylcarbinol. Les carbures $C^6H^5.(CH^2)^n.CH=CH^2$, y compris le *phényl-7-heptène-1* ($C^{13}H^{18}$) ont été préparés par action du bromure d'allyle sur les dérivés organomagnésiens $C^6H^5.(CH^2)^{n-1}.Mg.X$.

Les présentes recherches apportent une contribution à nos connaissances, en ce qui concerne l'absorption de molécules organiques, contenant les deux groupes chromophores C^6H^5 et $-CH=CH^2$, suivant la position respective de ces groupes dans la molécule.

On peut considérer toute substance de formule $C^6H^5.(CH^2)^n.CH=CH^2$ comme dérivant de l'éthylbenzène par remplacement du groupe $CH^2.CH^3$ de ce carbure par le radical $(CH^2)^n.CH=CH^2$.

Le spectre d'absorption de l'éthylbenzène est formé de deux bandes principales : la première de ces bandes (bande A) est située entre 2.800 et 2.300 Å, la seconde bande principale qui chevauche partiellement sur la première se prolonge dans l'ultra-violet plus lointain et son maximum ne peut être atteint. L'endroit où ces deux bandes se rencontrent constitue un minimum d'absorption, lequel est situé vers 2.300 Å.

Comme le groupe $CH=CH^2$ introduit dans un carbure saturé ne provoque d'absorption que pour des longueurs d'onde plus petites que 2.300 Å (voir la fig.), lorsque les deux chromophores C^6H^5 et $-CH=CH^2$ n'exerceront aucune influence mutuelle, l'absorption de la molécule $C^6H^5.(CH^2)^n.CH=CH^2$ sera sensiblement la même que celle d'un alcoylbenzène (l'éthylbenzène par exemple).

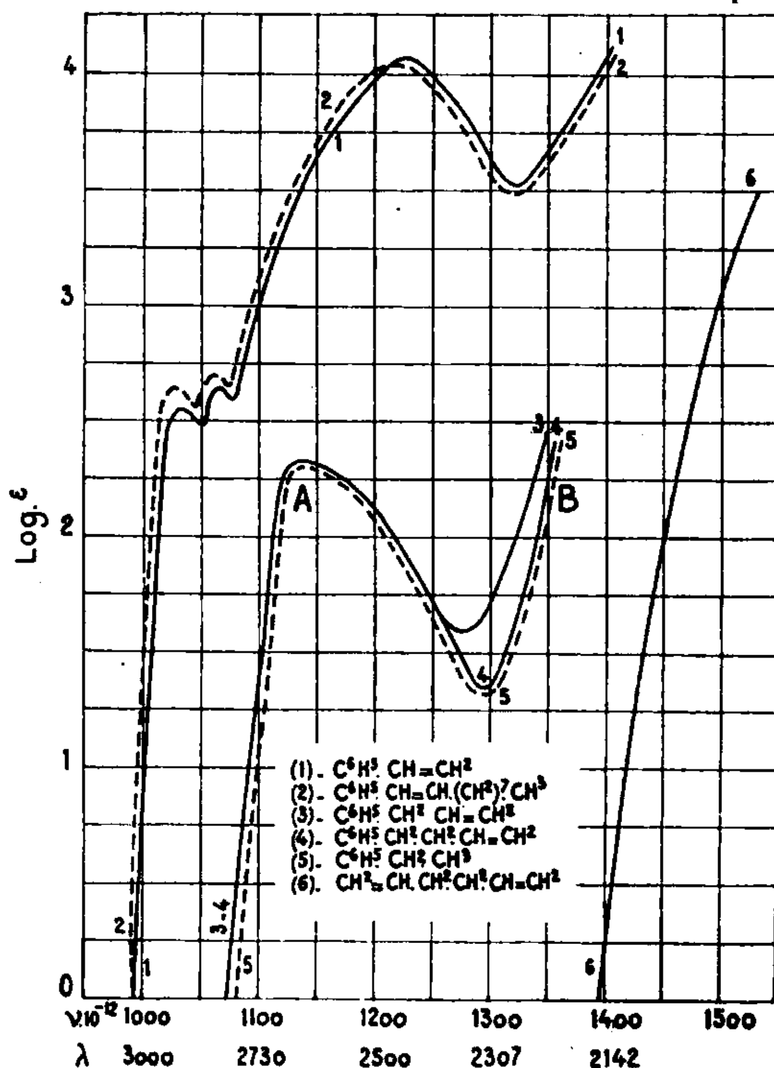
Nous avons constaté (et ceci est en accord avec ce qui avait été observé par l'un de nous en collaboration avec M. Labaune et M. Hoch) (1) que lorsque les chromophores sont liés directement, ils exercent une action réciproque très importante ayant pour effet de modifier profondément l'absorption qu'ils introduiraient séparément dans un carbure saturé. Mais cette influence mutuelle

(1) Mme Ramart-Lucas et M. Labaune, *Ann. de Chimie*, 1931, t. **26**, p. 305 et Mme Ramart-Lucas et M. Hoch, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 102.

diminue très rapidement à mesure que les chromophores sont séparés par un, puis par deux groupes CH^2. C'est ainsi que l'absorption de l'allylbenzène est très voisine de celle de l'éthylbenzène. Par la suite les homologues supérieurs de l'allylbenzène ont, aux erreurs d'expériences près, le même spectre, et leur courbe d'absorption se superpose pratiquement à celle de l'éthylbenzène.

Nous avons mesuré l'absorption du phényl-3-propène-1, du phényl-4-butène-1; du phényl-5-pentène-1, du phényl-6-hexène-1, et du phényl-7-heptène-1. Sur la figure 1, sont tracées les courbes d'absorption des deux premiers de ces carbures : le phénylpropène et le phénylbutène; les courbes d'absorption des homologues supérieurs étant pratiquement identiques à celle du phénylbutène nous ne les avons pas représentées.

D'autre part afin de vérifier que les homologues du styrolène $C^6H^5.CH{=}CH.(CH^2)^n.CH^3$ ont sensiblement la même absorption quel que soit n, nous avons préparé l'octylstyrolène (phényl-1-décène-1) et nous en avons mesuré l'absorption. Nous donnons la courbe d'absorption de ce carbure et, à titre de comparaison, celle de l'éthylbenzène et celle du styrolène.



Ces courbes ont été tracées en portant en abscisses les fréquences et les longueurs d'onde et en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption ε défini par la relation $I = I_0 . 10^{-\varepsilon c d}$. Les mesures ont été effectuées sur des solutions alcooliques de concentration n/10 et *n*/100.

Préparation du phényl-1-décène-1, ou *octylstyrolène*


$C^6H^5CH=CH.(CH^2)^7CH^3$.

Le bromure de nonylmagnésium réagissant sur l'aldéhyde benzoïque donne le phényl-1-nonanol-1 $C^6H^5CHOH.CH^2(CH^2)^7CH^3$ bouillant à 192° sous 20 mm. Le phényl-1-nonanol-1-déshydraté catalytiquement par la chaleur, au moyen d'agglomérés de terres d'infusoires, donne le phényl-1-décène-1 qui bout à 162-163° sous 14 mm.; il ne semble pas à notre connaissance être signalé dans la littérature.

Analyse. — Subst., 0,1400 g.; CO^2, 0,4535; H^2O, 0,1445. — Trouvé : C 0/0, 88,40; H 0/0, 11,46. — Calculé pour $C^{16}H^{24}$: C 0/0, 88,88; H 0/0, 11,11.

Préparation des carbures $C^6H^5(CH^2)^n CH=CH^2$.

Nous avons réalisé la synthèse de ces carbures en traitant les complexes organomagnésiens par le bromure d'allyle (2) :


$C^6H^5(CH^2)^{n-1}MgX + BrCH^2CH=CH^2 \longrightarrow C^6H^5(CH^2)^{n-1}CH^2CH=CH^2$.

La combinaison magnésienne a été faite au sein de l'éther anhydre, puis le bromure d'allyle fut ensuite ajouté goutte à goutte dans la solution éthérée du dérivé organomagnésien, à une température inférieure à 0°. La réaction, assez vive, s'effectue normalement.

Nous avons ainsi préparé :

Allylbenzène	$C^6H^5CH^2CH=CH^2$	Eb_{760} : 156°	$n_D^{21,5}$ = 1,5137
Phényl-4 butène-1.	$C^6H^5(CH^2)^2CH=CH^2$	Eb_{760} : 177°	— = 1,5073
Phényl-5 pentène-1.	$C^6H^5(CH^2)^3CH=CH^2$	Eb_{760} : 198°	n_D^{23} = 1,5060
Phényl-6 hexène-1.	$C^6H^5(CH^2)^4CH=CH^2$	Eb_{760} : 216°	
		Eb_{30} : 119°	n_D^{25} = 1,5010
Phényl-7 heptène-1.	$C^6H^5(CH^2)^5CH=CH^2$	Eb_{760} : 236°	n_D^{22} = 1,5007
		Eb_{24} : 123°	

Parmi ces carbures seul le phénylheptène n'avait pas encore été signalé.

Analyse. — Subst., 0,2074 g.; CO^2, 0,6797 g.; H^2O, 0,1946 g. — Calculé pour $C^{13}H^{18}$: C 0/0, 89,65: H 0/0, 10,34. — Trouvé : C 0/0, 89,38; H 0/0 10,42.

Si la préparation de ces carbures à l'état chimiquement pur

(2) La méthode de M. Grignard a été d'abord appliquée par M. Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. **29**, p. 1157 pour la préparation de l'estragol et de l'allylbenzène, puis par M. Grignard lui-même *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 840.

(constance du point d'ébullition, analyse exacte, etc...) est relativement facile à réaliser, il n'en est pas de même en ce qui regarde leur obtention à l'état optiquement pur. Dans la plupart des cas nous avons constaté qu'à côté du carbure cherché, il se fait une quantité plus ou moins importante d'un dérivé du styrolène, qu'il nous a été facile d'identifier par des mesures d'absorption. Le styrolène et ses dérivés de formule $C^6H^5.CH{=}CH.R$ possèdent deux petites bandes fines situées entre 2.900 et 2.950 Å. L'intensité d'absorption de ces bandes fines est très élevée en sorte que de faibles quantités d'un dérivé styrolénique peuvent être décelées par l'examen spectral.

Des réactions secondaires analogues ont déjà été constatées à maintes reprises lorsqu'on condense des halogénures soit avec des complexes organomagnésiens (le chlorure de benzylmagnésium réagissant sur le chlorure de benzyle donne, à côté de dibenzyle, une certaine quantité de stilbène (3), soit avec des dérivés sodés (la condensation du chlorure de benzyle et du malonate d'éthyle sodé fournit, à côté de benzylmalonate d'éthyle un peu de benzylidène malonate d'éthyle).

Une fois la présence de l'impureté constatée par l'examen spectral, il avait été relativement facile de l'éliminer dans les cas que nous venons de citer, en réduisant par l'hydrogène en présence d'oxyde de platine, le produit souillé de dérivé non saturé. En ce qui concerne les carbures éthyléniques ici étudiés, leur purification par réduction ne peut être envisagée. D'autre part nous ne connaissons aucune méthode, en dehors de celle que nous avons utilisée, qui nous aurait permis d'effectuer la synthèse de ces carbures à l'état pur; en sorte que nous n'avons pu les purifier que par des fractionnements répétés.

Afin de vérifier que, en dehors d'une petite quantité de carbures dérivés du styrolène, la condensation des complexes magnésiens et du bromure d'allyle conduit bien aux carbures cherchés, nous avons étudié les produits d'oxydation de l'un de ces carbures. Nous avons soumis le produit formé par l'action du bromure de phényléthylmagnésium sur le bromure d'allyle à l'oxydation permanganique, et nous avons seulement obtenu l'acide phénylbutyrique, ce qui confirme bien la formule attribuée à ce carbure :



$$C^6H^5CH^2CH^2CH^2CH{=}CH^2 + O \longrightarrow C^6H^5CH^2CH^2CH^2COOH$$

Cette vérification était d'autant plus nécessaire que si l'analyse spectrale peut aisément mettre en évidence la présence d'un carbure dérivé du styrolène, il n'en est plus de même pour les carbures dans lesquels le noyau benzénique et le groupe éthylénique sont séparés par plus d'un groupe CH^2; car ainsi que nous l'avons exposé plus haut, dans ce cas l'influence mutuelle des deux chromophores devient négligeable et le carbure éthylénique possède pratiquement la même absorption que le carbure saturé correspondant (jusqu'à environ 2.000 Å).

(3) M. Ramart-Lucas et M. Hoch, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 54.

N° 87. — Contribution à l'étude des carbonates de cuivre; par Mlle S. HÉMAR

(14.4.1932.)

Le présent travail consiste à rechercher si certains carbonates de cuivre sont des composés définis ou non. Nous étudierons d'abord les carbonates de cuivre noirs, puis les carbonates de cuivre bleus.

Carbonates de cuivre noirs.

Il s'agit du carbonate $8CuO.CO^2.5H^2O$ obtenu par Deville et du carbonate $6CuOCO^2$ obtenu par Field de trois manières différentes.

Nous avons essayé d'obtenir ces sels en nous mettant dans les mêmes conditions que ces chimistes et avons fait ensuite varier les quantités de matières mises en présence, tous les autres facteurs restant constants.

Méthodes analytiques.

Le gaz carbonique a été dosé en le faisant barboter dans une quantité connue d'eau de baryte titrée. L'excès de baryte étant dosé par de l'acide chlorhydrique titré.

L'appareil consiste en un petit ballon dans lequel est mis le sel à étudier; ce ballon communique avec deux tubes à boule dans lesquels se trouve l'eau de baryte. Nous mettons à la suite un tube témoin qui est en communication avec une trompe. Il faut prendre la précaution de faire marcher l'appareil très lentement et d'aspirer à la trompe dès le début de l'opération afin d'entraîner le gaz, et de chauffer aussi le ballon pour chasser le gaz carbonique qui aurait pu rester dissous dans le liquide.

Le cuivre est dosé par la méthode électrolytique. Nous avons reconnu la présence de carbonate alcalin en calcinant le sel dans une capsule de platine et en faisant la différence entre le poids de matière restée et le poids de CuO trouvé par la méthode électrolytique.

Les sels sont soigneusement lavés à l'eau par décantation et à l'alcool lorsque l'auteur le spécifie.

I. $6CuO.CO^2$.

Field (1) indique trois manières de l'obtenir.

a) Il ajoute du sulfate de cuivre à une solution concentrée de sesquicarbonate de sodium jusqu'à apparition d'un précipité qui se dissout lorsqu'on chauffe; puis fait bouillir et obtient un précipité

(1) Field, *J. Chem. Soc.*, t. 14, p. 70.

de malachite. En ne prolongeant pas plus d'une demi-heure l'ébullition, en filtrant et en rajoutant du SO^4Cu, il obtient de nouveau un précipité de malachite; mais si l'ébullition est « très prolongée » c'est une poudre noire qui dépose. Field ajoute ensuite que ce composé, après ébullition dans le liquide fortement alcalin, « pendant un temps considérable », est lavé..., etc...

Expérience.

Nous employons une solution de CO^3HNa (80 g. au litre) et une solution de SO^4Cu (250 g. au litre), faisons bouillir une heure la première fois et une heure la seconde fois, pensant que ce temps répondra autant que possible aux expressions « ébullition très prolongée » et « temps considérable ».

Quant aux proportions, Field n'indique pas celles qu'il emploie. Nous avons donc effectué les deux essais suivants :

		SO^4Cu	
	CO^3HNa	1re addition	2e addition
N° 1............	1000 cm³	7 cm³	10 cm³
N° 2.	1000	7	20

La liqueur claire remise sur le feu la deuxième fois noircit au bout de peu de temps. La poudre obtenue est très noire :

Analyse.

Sei n° 1. Après calcination $CuO + CO^3Na^2$: 89,28 88,96; CO^2 0/0 : 4,44 4,39; Cu 0/0 : 69,58 69,83; CO^3Na^2 0/0 1,84.

Les chiffres trouvés par électrolyse correspondent à : 87,26 0/0 de CuO. Il reste donc 3,64 0/0 de CO^2 correspondant au carbonate de cuivre :

Ces résultats donnent les rapports moléculaires suivants : *Cu* 1,097; CO^2 (non alcalin) 0,082; $Cu : CO^2 = 13,4$.

Sel N° 2. — Après calcination : 91,94 91,92; CO^2 0/0 : 2,94 2,96; Cu 0/0 : 71,13 71,12; CO^3Na^2 0/0; 2,89.

Le poids de cuivre trouvé correspond à : 89,04 0/0 de CuO. Il reste donc pour le carbonate de cuivre 1,75 0/0 de CO^2, ce qui correspond au rapport moléculaire : $Cu : CO^2 = 28$.

D'après ces chiffres ce sel n'a pas une composition constante lorsqu'on fait varier les quantités de matières utilisées pour l'obtenir; il n'est donc pas un composé défini, mais probablement un mélange d'oxyde de cuivre et de carbonate basique.

Remarques.

I. — Field n'indique pas ses méthodes d'analyse, mais donne les chiffres obtenus pour CuO et CO^2. Pour ce dernier, il trouve 8,44

8,51. Or les chiffres obtenus comme perte de poids de la nacelle sont du même ordre de grandeur; nous avons en effet pour le sel nº 2, par exemple, les nombres 8,06 et 8,08. Ce rapprochement nous porte à croire que Field a opéré par calcination et qu'il a considéré comme poids de CO^2 la perte de poids de la nacelle, et comme poids de CuO le poids de matière après calcination, faisant ainsi abstraction de la présence d'eau et de carbonate alcalin qu'il ne mentionne pas.

II. — Nous avons fait parallèlement une autre série d'essais en employant les mêmes proportions que précédemment, mais en ne faisant bouillir que pendant vingt minutes la première fois. On a alors, comme le dit Field, une précipitation de malachite et non de poudre noire, cependant dans le premier cas (proportions du sel nº 1) la malachite avait un peu noirci au bout d'une heure.

III. — Nous avons essayé de ne rajouter que 5 cm³ de SO^4Cu après avoir fait bouillir la solution dans un des cas pendant 20 min. et dans l'autre pendant une heure. Dans le 1er cas (20 min.), je n'ai eu aucune précipitation, dans le 2e cas j'ai obtenu une poudre bleue un peu noircie, ce qui confirme les expériences précédentes.

b) Field fait bouillir de la malachite dans une solution de carbonate de sodium et obtient en quelques minutes le composé noir : $2CuOCO^2 4CuO$.

Quatre essais ont été effectués avec des quantités variables de CO^3Na^2 et le même poids (2 g.) de malachite soigneusement pulvérisée. L'ébullition a été maintenue pendant 5 minutes. Voici les résultats de l'analyse des précipités brun foncé obtenus.

	Après calcination		CO^2 0/0		Cu 0/0		CO^3Na^2 0/0
Sel nº 1 (0,5 g. de CO^3Na^2).	83,60	83,13	8,91	8,88	65,43	65,33	1,75
Sel nº 2 (2 g. de CO^3Na^2)...	93,45	93,40	3,44	3,37	74,7	74,9	
Sel nº 3 (12 g. de CO^3Na^2)..	92,8	92,5	1,307	1,295	74,4	74,02	
Sel nº 4 (50 g. de CO^3Na^2)..	92,91	92,90	1,45	1,50	74,15	74,23	

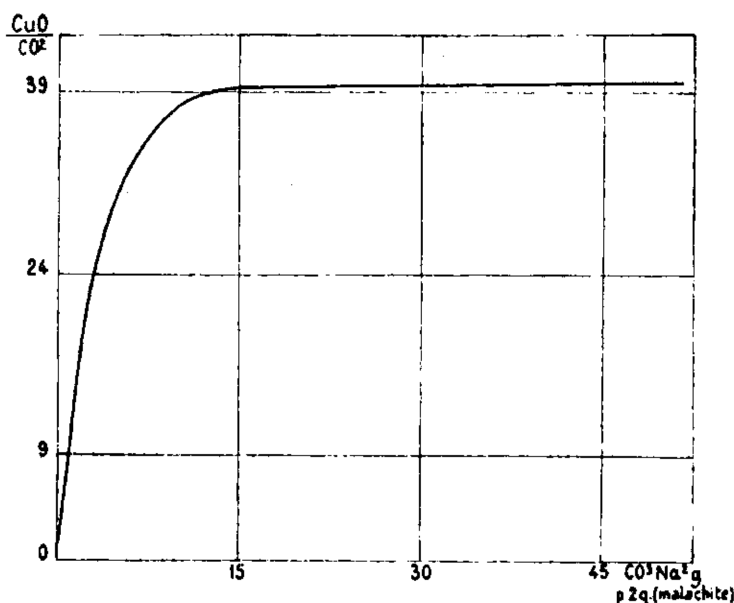
Le cuivre obtenu par électrolyse correspond à :

Sel nº 1 CuO 0/0 81,65 nº 2, 93,64 nº 3, 92,9 nº 4, 92,9

Les rapports moléculaires sont en moyenne : Cu : CO^2

Nº 1 5,5 nº 2 15,3 nº 3 39 nº 4 39

L'allure générale de la courbe obtenue est la suivante :



Remarques.

I. — Field donne la composition des produits obtenus par cette méthode sans indiquer les résultats analytiques, ni la méthode d'analyse.

II. — Nous pouvons constater d'après l'allure de la courbe que le sel décrit par Field est un mélange obtenu en employant 2 g. de malachite pour 0,5 g. à 1 g. de CO^3Na^2.

III. — Pour obtenir le premier point de la courbe, nous avons fait bouillir de la malachite artificielle dans de l'eau pendant 5 minutes et constaté qu'elle n'était pas décomposée. Au bout d'une heure il y avait encore un mélange de CuO et de malachite.

Nous ne pouvons donc pas confirmer ce que dit Field, qui spécifie que la malachite noircit en quelques minutes et se transforme complètement en oxyde noir au bout d'une demi-heure.

c) Field ajoute du SO^4Cu à une solution de CO^3Na^2 et chauffe. Nous avons en effet obtenu une poudre brune avec des proportions 1000 cm³ CO^3Na^2 (286 g. au litre de $CO^3Na^2.10H^2O$) pour 50 cm³ et 100 cm³ de SO^4Cu (250 g. au litre de $SO^4Cu.5H^2O$), mais cette manière de procéder se ramène à la précédente, aussi nous a-t-il semblé inutile de prolonger cette étude.

Remarque. — Pickering (2) emploie cette dernière méthode pour obtenir le composé $6CuO.CO^2$. Il fait bouillir la solution plus ou moins longtemps, obtient des pourcentages de CuO différents et en déduit que ce corps n'a pas une composition définie.

Il contredit ainsi Field, car celui-ci prétend que son composé ne se décompose pas si on le fait bouillir pendant des heures dans sa solution. Mais pour démontrer que le premier corps qu'il obtient

(2) Pickering, *J. Chem. Soc.*, 1909, t. 95, p. 1409.

est bien un mélange il aurait fallu que Pickering fasse varier les proportions des corps mis en présence.

Quant à la question de savoir si, en solution le corps se décompose oui ou non à l'ébullition, nos résultats confirment ceux de Pickering. Nous avons fait, comme il a été dit plus haut, des précipitations avec les proportions : 1000 cm³ de solution de CO^3Na^2 pour 100 cm³ de solution de SO^4Cu, et fait bouillir 5 minutes dans un cas, et 1/2 heure dans l'autre.

Les résultats obtenus sont : Cu 0/0.

1er *cas* 72,02; 72,2; 2e *cas* 73,26 ; 73,24.

II. *8 CuOCO²*.

Ce sel a été obtenu par Deville.

Deville (3) indique que le sel double de cuivre $(CO^3)^2CuNa^2 3 H^2O$ se forme en « quelques instants » si on met, dans un bain à 40° ou 50°, du carbonate bibasique de cuivre bleu au contact d'une solution de bicarbonate de sodium. Puis remplaçant la solution de bicarbonate de sodium par uue solution de carbonate de sodium il obtient non plus un composé bleu mais un composé brun : $8 CuOCO^2 5 H^2O$.

Deux essais ont été effectués avec des quantités variables de CO^3Na^2 et le même poids de carbonate bleu (1 g.) soigneusement pulvérisé [100 cm³ d'une solution de CO^3Na^2 précipité par 80 cm³ d'une solution de SO^4Cu]. La durée de l'expérience fut d'environ 25 minutes, le sel a été lavé à l'eau par décantation jusqu'au moment où l'eau de lavage ne fait plus virer au rouge la phtaléine, puis séché à l'étuve à une température voisine de 40°.

Analyse. — Sel n° 1 (40 g. CO^3Na^2).

Après calcination : 88,23 88,05 ; CO^2 : 4,46 4,7; Cu 0/0 : 70,53 70,68.

Le cuivre obtenu par électrolyse correspond à 88,39 CuO 0/0, il ne semble donc pas y avoir de carbonate alcalin en quantité appréciable.

Les rapports moléculaires sont : Cu : $CO^2 = 10,6$.

Sel n° 2 (80 g. CO^3Na^2).

Après calcination : 88,5 87,9 ; CO^2 0/0 : 2,8 2,6; Cu 0/0 : 70,3 70,36

Le dosage électrolytique fournit 88,02 0/0 de CuO. Comme précédemment il n'y a donc pas à tenir compte du carbonate alcalin.

Les rapports moléculaires sont : Cu : $CO^2 = 18,1$.

Ces sels se présentent à nous comme des mélanges, le rapport Cu : CO^2 augmentant avec les quantités de CO^3Na^2 employées.

Remarques.

I. — D'après les chiffres indiqués par Deville les proportions employées par lui sont probablement inférieures à 1 g. de carbonate

(3) DEVILLE, *Ann. chim. Phys.*, 1851 (3), t. **33**, p. 75.

bleu pour 40 g. de CO^3Na^2, mais l'expérience a dû aussi se prolonger plus de 25 minutes. Nous avons fait, en effet, un essai en mettant en présence 1 g. de carbonate et 20 g. de CO^3Na^2 et la poudre obtenue renfermait encore des grains bleus. D'ailleurs avec 40 g. de CO^3Na^2 nous n'obtenons une substance homogène qu'au bout de plus de 20 minutes. C'est pourquoi le temps adopté est de 25 minutes, bien que l'on soit assez éloigné des « quelques instants » invoqués par Deville dans la préparation du carbonate double de cuivre et que nous aurions voulu conserver dans celle du carbonate simple.

II. — Grôger (4) obtient un carbonate noir, 10 $CuOCO^2 6H^2O$, en précipitant 200 cm^3 d'une solution saturée de carbonate de sodium par 50 cm^3 d'une solution de SO^4Cu (124,9 g. au litre). Mais, il spécifie, que la faible quantité de matière dont il dispose ne lui permet pas d'avoir une précision suffisante dans ses analyses; qu'il qu'il ne serait donc pas étonné de se trouver en présence, soit d'un mélange ou plutôt d'un composé « identique » à celui trouvé par Deville (8 $CuO CO^2$).

Or, les expériences précédentes ont montré que le sel 8 $CuOCO^2$ était un mélange.

III. — Pickering (5) a essayé aussi d'obtenir ce carbonate : 8$CuOCO^2$ et agit de la même façon que pour préparer 6$CuOCO^2$. Nous renouvelons la même remarque que celle faite précédemment à propos du sel 6$CuOCO^2$ et nous ajoutons que Deville, contrairement à Pickering ne fait pas bouillir la solution mais la maintient dans un bain entre 40° et 50°. Le sel obtenu à cette température peut avoir une composition bien définie et se transformer à l'ébullition. En tout cas les expériences de Pickering nous ayant paru insuffisantes, nous avons repris le travail de Deville en nous mettant le plus exactement possible dans les conditions indiquées par lui.

N° 88. — Amino-alcools dérivés du méthylcyclohexane; par Jean MATTI.

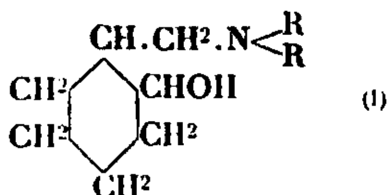
(14.4.1932.)

En condensant la cyclohexanone avec des dialcoylamines en présence de formol, Mannich a obtenu des dialcoylaminométhylcyclohexanols de formule : $C^6H^{10}<\begin{matrix}CH^2.NR^2 & (1)\\ OH & (2)\end{matrix}$. On obtient les mêmes bases en traitant par les dialcoylamines les bromacétines provenant de l'action de BrH en solution acétique, sur les glycols correspondants obtenus eux-mêmes en faisant agir le formol sur le cyclohexène en présence d'acide acétique et d'acide sulfurique. Les bases ont été identifiées par leur point d'ébullition et le point de fusion des chlorhydrates des éthers benzoïques.

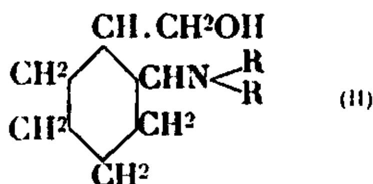
(4) Gröger, *Z. anorg. chem.*, 1900, t. **24**, p. 131.
(5) Pickering, *J. chem. Soc.*, 1909, t. 95, p. 1409.

En condensant la cyclohexanone avec du formol en présence d'un sel de dialcoylamine, Mannich (1) a obtenu des aminocétones qui, réduites, fournissent les amino-alcools correspondants. Mannich attribue à ces bases la constitution (I), et sauf qu'elles peuvent exister sous deux formes stéréoisomériques dont les dérivés benzoylés ont été du reste isolés par Mannich, le mode de formation de ces bases exclut, en effet, toute antre constitution.

D'autre part, l'addition du formol au cyclohexène (2) fournit, entre autres produits, un glycol que l'acide bromhydrique transforme en bromhydrine. Traitée par une dialcoylamine la bromhydrine donne un amino-alcool auquel on attribue ou la forme I ou la forme II.



(I)



(II)

Or, dans le cas du styrolène (3), l'action de BrH (en solution acétique, sur le glycol C^6H^5 CHOH.CH^2CH^2OH) conduit à la bromoacétine : C^6H^5.CHBr.CH^2.CH^2.O.$COCH^3$, d'où on arrive au dialcoylaminoalcool correspondant possédant, par conséquent, une fonction alcoolique primaire. Dans ce cas c'est donc la fonction alcoolique secondaire qui est remplacée par le brome et puis ce dernier par la dialcoylamine.

On pouvait penser qu'il en serait de même avec le glycol provenant du cyclohexène et que finalement on aboutirait à l'amino-alcool II. Comme on le verra dans la suite de ce travail les bases obtenues en partant du cyclohexène sont identiques à celles qu'a préparées Mannich en partant de la cyclohexanone. Toutefois nous n'avons pu les isoler sous les deux formes stéréoisomériques, soit qu'il ne se fasse qu'un glycol (*cis* ou *trans*), soit que l'action de BrH isomérise une des formes du glycol, soit que l'action des amines sur les bromoacétines ne donne également qu'un seul amino-alcool.

Méthylol-1-cyclohexanol-2.

Le cyclohexène s'obtient facilement en faisant passer des vapeurs de cyclohexanol sur la porosite chauffée à 350°, en opérant sous un vide de 60 mm. Les rendements dépassent 90 0/0 (4).

(1) Mannich, *Arch. Pharm.*, 1927, t. 266, p. 251-598 ; *D. ch. G.*, t. 53, p. 1874.

(2) Application de la réaction de Prinz, *Chem. Weekblad*, 1919, t. 16, p. 1510. — Voir aussi, thèse de R. Firmenich : « Contribution à l'étude des anesthésiques locaux », Paris, 1930.

(3) Thèse Firmenich, 1930, *loc. cit.* [2], et ce *Bull.* [4], 1930, t. 47, p. 858.

(4) Sans porosite, il ne se produit pas de déshydratation. Rappelons qae la porosite est un granulé de terre d'infusoires; *Bull.* [4], 1922, t. 31, p. 425.

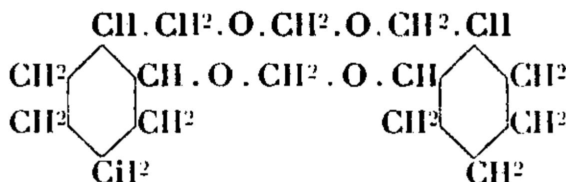
On ajoute peu à peu en agitant 480 g. de cyclohexène à un mélange de 200 g. de trioxyméthylène, 1200 cm³ d'acide acétique glacial et 100 cm³ d'acide sulfurique à 66°Bé. Ce mélange est porté au préalable à une température de 100-110° jusqu'à complète dissolution (20 à 30 minutes), puis refroidi à 35-40°. Quand le cyclohexène est ajouté, on agite encore le mélange pendant une 1/2 heure et on l'abandonne à lui-même pendant 24 heures. Le verser ensuite dans un litre d'eau, extraire à l'éther, laver la solution éthérée successivement avec de l'eau, une solution saturée de carbonate de sodium, de nouveau avec de l'eau, sécher sur SO^4Na^2, chasser l'éther et fractionner le résidu.

180 g. de liquide passent entre 65-120° sous 19 mm., et 476 g. entre 120-145°. La première fraction est un mélange d'acétate d'un alcool non saturé et d'éther méthylénique, et la deuxième un mélange d'acétate et de diacétate du glycol cherché. Sans fractionner davantage on saponifie la deuxième partie par de la potasse alcoolique. On chauffe à reflux pendant 6 heures, un mélange de 333 g. de la fraction 120-145°, 600 cm³ d'alcool, 210 g. de potasse à l'alcool et 140 g. d'eau. Chasser l'alcool dans le vide au bain-marie, ajouter un peu d'eau, extraire à l'éther, sécher la solution éthérée et distiller. On obtient 200 g. de liquide commençant à distiller vers 120° sous 17 mm. et passant en grande partie entre 137 et 140° sous 17 mm.

Les premières portions passant entre 120 et 137° sous 17 mm. cristallisent en partie par refroidissement. En traitant cette masse cristalline par un mélange d'éther et d'éther de pétrole on arrive à séparer la partie huileuse et à obtenir des cristaux assez purs qu'on étale sur une plaque poreuse et qu'on fait recristalliser dans l'éther anhydre. On obtient ainsi des aiguilles soyeuses, se sublimant vers 120° ce qui explique qu'on les trouve mélangées au glycol et fondant vers 205°.

Analyse : Subst., 0,2036 g.; CO^2, 0,5032 g.; H^2O, 0,1813, soit : C 0/0, 67,4 ; H 0/0, 9,89.

La proportion de C et H indique un corps en $C^8H^{14}O^2$, formule correspondant à celle des éthers oxydes méthyléniques, mais le point de fusion élevé montre qu'il ne s'agit pas d'une substance simple mais au moins d'un dimère dont la formule probable est la suivante :



Calculé :
C 0/0 = 67,6
H 0/0 = 9,86

Mono-bromoacétine du méthyl-1-cyclohexanol-2.

Le mélange contenant le glycol est traité sans autre purification par BrH en présence d'acide acétique. On dissout 70 g. de glycol dans 140 g. d'acide acétique cristallisable. On introduit le mélange dans

un flacon en pyrex à parois épaisses, bouché à l'émeri et on y fait passer un courant de BrH gazeux jusqu'à ce que la quantité nécessaire ait été absorbée. Chauffer le mélange pendant 10 heures au bain-marie bouillant, reprendre par de l'eau, extraire à l'éther, laver la solution éthérée avec du carbonate de sodium (en solution saturée) avec de l'eau, sécher l'éther et distiller.

On obtient 3 portions principales : la première pèse 35 g., et bout après une deuxième distillation vers 132-135° sous 21 mm. ; la seconde : 12 g., Eb_{19} : 140-150° ; la troisième : 46 g., Eb_{19} : 185°.

La première portion contient environ 35 0/0 de Br et correspond à la monobromoacétine du glycol. Br 0/0 : 34,04. La deuxième portion est également de la monobromacétine, un peu moins pure. La troisième portion qui contient 42,5 0/0 de Br est en grande partie constituée par la monobromhydrine non acétylée.

Toutes ces portions donnent, en définitive, le même amino-alcool. Comme c'est seulement ce dernier qui nous intéresse, nous ne nous sommes pas préoccupés de purifier tous les produits intermédiaires.

Pour obtenir les amino-alcools cherchés, on traite tout le mélange, acétylé ou non, par un excès de dialcoylamine, en opérant en tube scellé et en chauffant vers 145-156° pendant 48 heures.

Diéthylaminométhyl-cyclohexanol.

En partant de 99 g. de bromoacétine brute, et de 99 g. de diéthylamine, on obtient 60 g. d'un mélange de bases en partie acétylé, bouillant vers 128-130°, qu'on saponifie par ébullition avec 45 g. de potasse, 20 g. d'eau et 150 g. d'alcool à 96°.

On chauffe pendant 6 à 8 heures, au bain-marie bouillant. On ajoute de l'eau, on extrait à l'éther, on sèche sur du sulfate de sodium. On obtient 45 g. de base bouillant entre 126-128° sous 17 mm., donnant un titrage exact par SO^4H^2 : subst., 0,2080 ; SO^4H^2 $n/10$, 11,3. P. M. Calculé : 185. — Trouvé : 184. (Base préparée par la méthode Mannich : Eb_{27} : 134°).

En dehors de l'amiuo-alcool on trouve des bases bouillant vers 150-160° sous 16 mm. plus basiques que l'amino-alcool cherché, dont l'étude n'a pas été poursuivie bien que dans certains cas la quantité de ces bases soit assez importante.

Enfin, les produits neutres provenant de l'action des amines sur les bromoacétines sont constituées par un mélange complexe contenant des alcools des éthers oxydes à fonction éthylénique et des éthers oxydes saturés. Parmi les premiers on peut isoler du cyclohexène méthanol provenant sans doute de l'action de l'amine sur la bromoacétine isomérique, c'est-à-dire celle où l'oxhydryle de l'alcool secondaire est remplacé par Br.

(Diméthylamino-méthyl)-cyclohexanol.

On chauffe 30 g. de monobromoacétine brute, avec 56 cm³ de solution benzénique de diméthylamine à 33 0/0, à 140-150° pendant

48 heures. On isole la base comme d'habitude et on obtient 14 g. de produit bouillant à 102-108° sous 16 mm. Le titrage acidimétrique montre qu'on a affaire à un amino-alcool en partie acétylé.

Ce mélange acétylé est saponifié par la potasse alcoolique et on obtient finalement 17 g. de base Eb_{20} : 107-110°.

Titrage : Subst., 0,2930 g. SO^4H^2 $n/10$, 18,6 cm³; soit P. M. : 157. — Calculé pour le 2-(diméthyl-amino-méthyl)-cyclohexanol $C^9H^{19}ON$: P. M , 157.

Base préparée par la méthode de Mannich. Eb_{23} : 110°. Substance, 0,2265 $SO^4H^2 n/10$ 14,2 soit P. M. 159; calculé 157.

L'identification des amino-alcools provenant de différentes fractions de bromoacétine et de bromhydrine, d'abord entre eux, puis avec les bases préparées par Mannich, se fait très facilement en passant par les chlorhydrates des éthers benzoïques et on constate, que quelle que soit l'origine des bases, on obtient toujours le même dérivé benzoylé.

Chlorhydrate de 2-(diéthylaminométhyl)-benzoylcyclohexanol.

a) Diéthylaminométhyl-cyclohexanol : 26 g. ; benzène anhydre, 35 cm³ ; *b*) chlorure de benzoyle : 21 g. ; benzène anhydre : 17 cm³.

Mélanger les solutions *a*) et *b*). Réaction vive. Le liquide, d'abord limpide, se prend en masse. Essorer, laver avec du benzène. Rendement 40 g. Faire recristalliser dans 55 g. d'alcool absolu. F. 183-183°,5. Des cristallisations successives dans l'alcool ne modifient pas le point de fusion.

Le chlorhydrate de l'éther benzoïque de la base correspondante obtenue par la méthode de Mannich fond au même point ainsi que le mélange des deux chlorhydrates.

Cette substance est fortement anesthésique. En solution dans l'eau elle est rigoureusement neutre vis-à-vis du tournesol. Saponifié par la potasse alcoolique, le dérivé benzoylé redonne la base dont on était parti. Eb_{14} : 121°.

Chlorhydrate de 2-(diméthylaminométhyl)-benzoylcyclohexanol.

Ce chlorhydrate est obtenu comme dans le cas précédent en partant de 18 g. de base et 18 g. de chlorure de benzoyle en présence de 30 g. de benzène. Recristallisé dans l'alcool absolu, F. 217-218°. La base obtenue par saponification du chlorhydrate bout à : 99-100° sous 15 mm.

Chlorhydrate de 2(diéthylaminométhyl)-para-nitrobenzoyl-cyclohexanol.

15 g. d'amino-alcool, 16,2 g. chlorure de para-nitrobenzoyle en présence de 50 cm³ de benzène, fournissent 30 g. de chlorhydrate du dérivé nitrobenzoylé qui, recristallisé dans l'éther acétique en présence de quelques gouttes d'alcool absolu, fond à 180°. Réduit

en dérivé aminé il donne la base aminobenzoylée dont le chlorhydrate cristallise à la longue, mais que nous n'avons pas réussi à purifier complètement à cause de sa solubilité dans les solvants organiques.

2-(diéthylaminométhyl)-cyclohexène.

Le dérivé chloré correspondant à l'amino-alcool est obtenu à l'état impur en traitant la base par le chlorure de thionyle en présence de benzène. La base isolée passe à 123° sons 18 mm. Elle contient encore un peu d'amino-alcool. On chauffe le mélange en tube scellé avec la 6-méthoxy-8-aminoquinoléine, pendant 7 heures, à 145°. Le produit de la réaction est repris par ClH étendu. La solution acide est lavée à l'éther, etc. On obtient finalement une base bouillant à 95-96° sous 19 mm. qui est le diéthylaminométhylcyclohexène.

Subst., 0,1979. ClH $n/10$, 11,7. P. M. calculé : 168. — Trouvé : 169.

En résumé nous avons trouvé une identité complète entre les bases préparées par nous en partant du cyclohexène et celles préparées par Mannich et par nous en partant de la cyclohexanone.

(Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Institut Pasteur.)

N° 89. — Microdosage du carbone à l'état organique dans les eaux; par M. PICON.

(15.4.1932.)

Le microdosage du carbone à l'état organique dans les eaux peut être effectué par la méthode de Nicloux modifiée en ce qui concerne les réactifs et certains détails expérimentaux. On remplace le sulfate de sodium servant à diluer la substance carbonée par du chromate d'argent qui permet d'éliminer les chlorures.

L'approximation obtenue dans le dosage est de 0,1 mg. par litre.

L'influence du mode d'évaporation de l'eau a été étudiée et a permis de montrer que certaines substances organiques s'éliminent en présence d'acide chlorhydrique.

Les chiffres limites en carbone ne sont en général pas très différents, qu'il s'agisse d'eaux de source, de puits ou de rivière, mais l'intérêt du dosage de cet élément semble particulièrement net dans l'étude et la surveillance de la purification des eaux.

Le dosage du carbone dans les eaux s'effectue actuellement sur le résidu d'évaporation par la chaleur d'un grand volume de ces liquides additionnés d'anhydride sulfureux afin d'éliminer les carbonates. On procède ensuite à une combustion parfois précédée d'une oxydation sulfochromique.

L'opération est toujours longue et assez pénible. Aussi, ces méthodes ne sont pas utilisées pratiquement et l'on se borne à effectuer un essai au permanganate de potassium que l'on intitule improprement dosage des matières organiques.

Tout le monde est d'accord pour indiquer les imperfections de ce dernier essai, qui n'est même pas spécifique des produits à doser et que l'on doit chiffrer par la quantité d'oxygène employé; il n'y a, en effet, aucun rapport entre la proportion de permanganate détruit et la quantité des matières organiques. Les résultats obtenus n'ont donc qu'une valeur très relative et qui est même encore diminuée par le fait que les analystes emploient des modes opératoires différents.

Le dosage du carbone dans les eaux présente cependant un grand intérêt non seulement au point de vue théorique mais aussi dans un but pratique. Si l'analyse chimique ne peut prétendre déceler la pollution des eaux aussi rigoureusement que le font les essais bactériologiques, il n'est pas douteux cependant que, même en l'absence de nombreux germes pathogènes, une teneur assez élevée en carbone rend une eau suspecte, peut-être même dangereuse pour l'usage journalier en alimentation; la détermination de la teneur en carbone présente en outre une grande importance pour l'étude de la purification des eaux de rivière ou des eaux usées.

Nous avons pensé que les méthodes récemment décrites pour le dosage de petites quantités de carbone étaient susceptibles d'être appliquées à l'analyse des eaux.

Dans ces procédés, on utilise en général comme oxydant le mélange chromique, mais avec des conditions expérimentales différentes.

D'après Friedmann et Kendall [1], le carbone des matières organiques se transforme presque intégralement en anhydride carbonique si la concentration en acide est suffisante et égale à 75 0/0. Les plus mauvais rendements sont de 98 0/0 avec les acides gras supérieurs et le carbazol. Avec l'acide acétique, on obtient 99 0/0. Les auteurs font une prise d'essai comprise entre 25 et 100 mg. de carbone.

Simon [2] utilise un acide très concentré et ajoute comme catalyseur du bichromate d'argent. Il obtient dans ce cas un rendement très voisin de la théorie, quelle que soit la matière organique, mais il se forme souvent une certaine quantité d'oxyde de carbone.

Nicloux [3] en appliquant cette précédente méthode à des microdosages, et en répartissant dans du sulfate de sodium la substance à doser préalablement dissoute, supprime totalement la formation du dernier gaz. Pour des quantités de carbone variant entre 0,3 et 3 mg. les erreurs relatives ne dépassent guère 2 0/0.

Le même savant a, en outre, imaginé un dispositif expérimental ingénieux permettant l'absorption intégrale du gaz carbonique par de la lessive de potasse en opérant sans barbotage et dans le vide.

I. — *Méthode de dosage du carbone dans les eaux.*

L'exposé des résultats précédents montre que le carbone contenu dans les eaux peut être dosé avec une approximation suffisante à condition d'opérer sur un résidu solide ou très concentré contenant près de 1/2 mg. de carbone. Par contre, il ne semble pas

possible actuellement d'effectuer un dosage sans réaliser une évaporation préalable.

Les prises d'essai des eaux devant être de 250 cm^3 au minimum, on ne peut envisager, pour un essai qui doit être pratique, concentrer dans le vide à froid, par suite de la trop longue durée de cette opération. La solution que nous avons adoptée est la suivante :

250 cm^3 d'eau sont évaporés au B.-M. dans une capsule bien vernissée de 375 cm^3 jusqu'à obtention d'un résidu voisin de 5 cm^3. On peut, du reste, constater que les eaux sont encore à ce moment sensiblement neutres, leur évaporation fournissant, en général, un précipité de carbonate de calcium.

Si l'évaporation est poussée à siccité, on constate, tout au moins avec certaines eaux (eau de Seine), que le liquide devient acide au tournesol; donc, avant d'évaporer à sec, nous ajoutons soit de l'eau de baryte (0,3 cm^3), soit, au contraire, un excès d'acide chlorhydrique (en général 1 cm^3 d'acide dilué à 10 0/0 de ClH) pour décomposer totalement les carbonates. Après obtention d'un résidu sec, on procède au dosage du carbone d'après les modes opératoires suivants :

1° *Evaporation chlorhydrique.* — Sur le résidu contenu dans la capsule, on ajoute 1 g. de chromate neutre d'argent qui servira non seulement d'oxydant mais aussi à insolubiliser les chlorures, puis on triture légèrement au moyen d'un agitateur dont l'extrémité a été aplatie. Après un temps inférieur à 1 minute on observe que le résidu légèrement déliquescent et ayant absorbé un peu de vapeur d'eau se décolle complètement et se mêle au chromate. Finalement, on racle la capsule avec une spatule en acier très flexible et l'on peut ainsi faire passer la totalité du mélange au chromate dans le tube d'un appareil de Nicloux. Celui-ci, nous le rappelons, est constitué par un tube à essai muni d'un bouchon de caoutchouc à deux trous permettant de fixer deux petits tubes servant d'ajutage. L'un d'eux, destiné à introduire de l'acide sulfurique, constitue l'extrémité d'un tube à entonnoir dont le fond est obturé au moyen d'un agitateur rodé; l'autre sert à l'évacuation de l'anhydride carbonique, il se continue avec la forme d'un col de cygne à l'intérieur d'une ampoule d'environ 30 cm^3 de capacité qui est terminée à l'autre extrémité par un petit tube de verre.

L'appareil est en Pyrex ; dans le modèle que nous avons adopté, le tube à essai a une capacité totale de 35 cm^3, un diamètre intérieur de 17 mm. et une longueur de 180 mm. Nous avons remplacé par un rodage à l'émeri le bouchon de caoutchouc afin d'éviter toute erreur provenant de l'attaque de ce dernier. L'ajutage amenant l'acide sulfurique dépasse de 2 cm^3 le rodage tandis que le tube relié à la boule d'absorption est coupé à ras.

Pour continuer le dosage on ferme l'appareil en mouillant le rodage avec une goutte d'acide sulfurique pur, puis on introduit 5 cm^3 d'acide sulfurique spécial (1) dans le tube à entonnoir fermé par l'agitateur.

(1) Les réactifs utilisés sont, en effet, préparés spécialement afin de les priver de la plus grande partie des traces de carbone qu'ils renferment. Le chromate d'argent obtenu par double décomposition entre

On fait couler dans la boule d'absorption 1 cm^3 de potasse de concentration environ $2n$ et rigoureusement décarbonatée (2); fermer ensuite l'ampoule par un tube de caoutchouc épais avec pince et faire le vide à la trompe à eau (vérifier la dépression obtenue avec un manomètre). Placer l'appareil sur un support. Introduire l'acide sulfurique, laisser tomber la mousse qui se forme dans le tube, puis chauffer avec une très petite flamme pour atteindre l'ébullition de l'acide après un temps voisin de 5 minutes. Chauffer au total pendant 8 à 10 minutes jusqu'à ce que le liquide preme une teinte verte et qu'on observe l'émission de fumées blanches d'anhydride sulfurique. Pendant ces opérations, on remue à 3 reprises différentes, par un mouvement circulaire, la solution alcaline placée dans l'ampoule afin d'obtenir une absorption totale de l'anhydride carbonique.

De l'oxygène se dégage également, mais très rarement en quantité suffisante pour que la pression dans l'appareil dépasse légèrement la pression atmosphérique. Soulever l'agitateur rodé afin d'équilibrer la pression intérieure avec l'atmosphère, puis verser le liquide alcalin de l'ampoule dans un tube de centrifugeur en Pyrex de 13 cm^3 de capacité environ et contenant déjà 1/2 cm^3 d'eau de brome. Laver l'ampoule au moyen d'une pissette contenant de l'eau très chaude privée d'anhydride carbonique par ébullition. On intercale un flacon rempli de chaux sodée pour souffler dans la pissette sans y introduire de gaz carbonique. Utiliser environ 6 cm^3 en 3 fois. Boucher incomplètement le tube avec du liège, puis porter au B.-M. bouillant et laisser 3 minutes. Ajouter 1 cm^3 de solution de chlorure de baryum bouillante, remuer avec un agitateur fin, laver celui-ci avec 1 cm^3 d'eau très chaude. Afin

deux solutions aqueuses de nitrate d'argent à 20 0/0 (25 g.) et de chromate neutre de potassium à 6 0/0 (50 g.) est séparé et lavé à l'eau sur un filtre en verre poreux Iena G. 3. On dessèche ensuite à l'étuve, puis on calcine dans une capsule et à feu nu jusqu'à ce que la teinte du produit soit totalement passée du rouge à un noir bleu. On conserve dans un flacon émeri dont on recouvre le bouchon par un manchon de verre pour éviter le dépôt de poussières.

L'acide sulfurique est obtenu en chauffant à feu nu dans un ballon de Pyrex de l'acide pur bouilli Poulenc avec 0,2 0/0 de chromate de potassium et de chromate d'argent jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs blanches d'anhydride. Après avoir laissé refroidir en recouvrant le col avec un large verre de montre, on conserve dans un flacon émeri avec bouchon recouvert par un manchon de verre.

(2) Cette potasse, comme l'indique Nicloux, est obtenue en ajoutant de la baryte en solution aqueuse jusqu'à ce que l'anhydride carbonique contenu dans la lessive alcaline soit totalement précipité.

On la conserve dans un flacon à dessécher les gaz dont la tubulure supérieure sert d'entrée d'air et est munie d'une garde de chaux sodée. La tubulure inférieure est reliée par un caoutchouc avec pince à une pipette graduée en 1/10 de cm^3 possédant un ajutage latéral. La partie supérieure de la pipette est munie d'une garde de chaux sodée. La potasse peut être prélevée par un tube de verre très effilé relié par un tube de caoutchouc avec pince à vis à l'extrémité inférieure de la pipette graduée.

de faire retomber le précipité qui est monté sur les parois du tube, verser sur celles-ci 3 gouttes d'alcool. Centrifuger 1 minute. Décanter complètement le liquide clair dans un tube à essai afin de vérifier ultérieurement que la réaction est alcaline. Remettre le précipité en suspension dans 10 cm³ d'eau bouillante. Centrifuger à nouveau, décanter dans un tube afin de constater la limpidité du liquide et laver une 3me fois de la même façon. Doser dans le tube de Pyrex le carbonate de baryum en ajoutant 3 gouttes de solution hydro-alcoolique de rouge de méthyle à 0,2 0/0, 2 à 5 cm³ d'acide chlorhydrique $n/20$. Porter à l'ébullition. Ramener à la teinte jaune au moyen de potasse $n/20$ et en utilisant une burette graduée au 1/100 de cm³; 1 cm³ d'acide chlorhydrique $n/20$ correspond à 0,3 mg. de carbone;

2° *Evaporation barytique* — Lorsqu'on a effectué la dessiccation en présence de baryte on peut détacher facilement le résidu pulvérulent contenu dans la capsule au moyen de la spatule en acier flexible.

On remplace le tube à essai de l'appareil de Nicloux par un petit matras de Pyrex employé pour les microkjeldahls. On introduit le résidu dans ce matras, on lave la capsule avec 0,5 cm³ d'acide chlorhydrique dilué (10 0/0 de ClH) et 0,5 cm³ d'eau, puis une seconde fois avec 0,5 cm³ d'eau. Porter à l'ébullition le contenu du matras et ajouter encore, s'il est nécessaire, de l'acide chlorhydrique goutte à goutte jusqu'à cessation d'effervescence. Fermer l'appareil, porter à l'ébullition et faire le vide pendant quelques secondes pour éliminer le gaz carbonique mais en remuant le matras afin d'éviter des projections de liquide. Recommencer une seconde fois cette élimination de l'anhydride carbonique à chaud dans le vide. Laisser refroidir puis ajouter 1 g. de chromate d'argent. On termine l'opération comme dans le cas du résidu chlorhydrique mais en utilisant 1,25 cm³ de potasse $2n$ et 10 cm³ d'acide sulfurique au lieu de 5 cm³.

En ce qui concerne l'évaporation des eaux, nous avons donc envisagé, comme nous venons de l'exposer, deux méthodes, car nous avons constaté que la généralité de ces liquides donnait un chiffre de carbone plus fort en milieu basique. Par contre, le résidu chlorhydrique permet d'effectuer un dosage du carbone non volatil en milieu acide et de mieux différencier les eaux d'après leur origine.

Nous n'ajoutons l'acide qu'à la fin de l'évaporation car si le réactif est mis dès le début du traitement on constate une perte. Il est, en outre, nécessaire de ne pas poursuivre l'action de la chaleur sur le résidu sec beaucoup plus qu'il n'est utile car l'on constate encore une diminution du carbone.

Nous employons une dose d'acide chlorhydrique qui correspond à un excès, car les résultats obtenus ne varient pas sensiblement si la quantité d'acide est légèrement augmentée ou si elle est réduite à celle qui est strictement nécessaire pour décomposer tous les carbonates.

Lors de l'évaporation, l'anhydride sulfureux ne présente pas d'avantage sur l'acide chlorhydrique; il possède, par contre, des

inconvénients pour le microdosage. Si les eaux sont chargées en sels minéraux, on doit l'ajouter dès le début de l'évaporation et les résultats en carbone sont plus faibles même pour les eaux nitratées.

En ce qui concerne l'évaporation en présence d'un excès de baryte nous avons, sans succès, cherché à substituer à cette base l'ammoniaque ou l'oxyde de fer hydraté. En effet, ces derniers réactifs n'évitent pas la formation de l'acidité dans la liqueur lorsqu'elle se concentre, acidité probablement due à la dissociation du chlorure de magnésium. Pour la même raison, on ne peut chercher à éliminer tout d'abord les carbonates au moyen de l'acide chlorhydrique, puis terminer l'évaporation en n'ajoutant que la quantité de baryte nécessaire pour neutraliser.

Les méthodes d'évaporation ne permettent certainement pas de conserver avec toute certitude l'intégralité du carbone à l'état organique contenu dans les eaux. Nous verrons, en effet, que les dosages ne fournissent pas toujours les chiffres les plus forts après évaporation avec la baryte et que pour les eaux de Paris javellisées, en particulier, ils sont légèrement inférieurs à ceux qui sont obtenus après évaporation à froid dans le vide.

On ne peut cependant envisager pratiquement un dosage utilisant ce dernier procédé, l'évaporation devant être faite sur un minimum de 250 cm^3 d'eau (pour l'eau de Paris ce volume ne représente que 0,15 mg. de carbone) la durée de dessiccation dépasse 48 heures. Un dosage effectué après évaporation au B.-M. puis dans le vide après addition d'acide chlorhydrique est plus rapide mais ne donne que des chiffres intermédiaires.

Par contre, les deux méthodes que nous utilisons sont rapides et donnent, en général, des résultats numériques assez voisins bien que ces derniers soient extrêmement différents de ceux auxquels conduit l'essai au permangate de potassium.

Ces dosages nous paraissent donc d'une incontestable utilité car, sans fournir un chiffre absolu, ils sont très approchés et renseignent sur la quantité de carbone contenue réellement dans les eaux.

En ce qui concerne le procédé analytique de dosage du carbone, la méthode que nous avons adoptée est légèrement différente de celle de Nicloux. Cet auteur préconise l'addition de sulfate de sodium si la substance organique est en solution et l'emploi d'iodate de potassium dans le cas des substances solides. Ces derniers modes opératoires sont plus compliqués, et comparés à ceux que nous avons exposés, donnent des résultats identiques. Il faut, du reste, remarquer que la quantité importante de chromate d'argent ajoutée lors de nos dosages et nécessaire pour fixer le chlore, est triturée parfaitement avec le résidu d'évaporation et joue, comme le sulfate de sodium, le rôle de diluant ce qui empêche la formation d'oxyde de carbone (3). La modification préconisée par

(3) Nicloux n'émet pas l'hypothèse que le sulfate de sodium joue le rôle de diluant, mais croit qu'il sert seulement à élever le point d'ébullition de l'acide sulfurique. Cette opinion paraît inexacte car l'oxyde de carbone ne se forme qu'avec les composés organiques facilement oxydables.

Boivin [4] et qui consiste à brûler dans l'appareil l'oxyde de carbone qui a pu se former, ne conduit pas, en effet, à des chiffres pins forts en carbone.

Nous avons également essayé d'appliquer à ce microdosage la méthode de Lescœur avec fusion alcaline et oxydante. Le procédé indiqué dans ce cas par Nicloux et utilisant un tube de Pyrex pour effectuer la fusion donne de mauvais résultats car la silice dissoute intervient dans le dosage, peut-être par ses facultés d'adsorption qui empêchent un parfait lavage.

Nous avons déjà indiqué dans ses détails le mode opératoire utilisé; mais nous mentionnerons encore ici les points délicats de ce dosage afin que l'on puisse obtenir une précision suffisante même dans les déterminations concernant les eaux ne contenant pas plus de 0,5 mg. de carbone par litre.

Il faut s assurer, en particulier, de l'étanchéité de l'appareil qui permet d'obtenir et de conserver un bon vide, éviter l'emploi d'un bouchon de caoutchouc, empêcher la formation de chlorure de chromyle en n'utilisant que le chromate neutre d'argent, ajouter 1/2 cm^3 d'eau de brome à la solution alcaline pour oxyder des traces possibles de sulfite, s'assurer que la solution absorbante est restée finalement alcaline, obtenir une sédimentation complète du carbonate de baryum en effectuant une précipitation en liqueurs bien bouillantes, ne pas employer d'alcool dans les deux derniers lavages, mais de l'eau bouillante; vérifier, en décantant dans des tubes que la centrifugation du carbonate de baryum est parfaite; enfin, purifier convenablement les réactifs et effectuer l'évaporation à l'abri des poussières.

Malgré ces diverses précautions, on peut, comme dans la majorité des microdosages, obtenir parfois des résultats aberrants provenant de causes accidentelles. On ne tient pas compte d'un chiffre manifestement erroné pour calculer la moyenne des résultats.

L'approximation que l'on peut obtenir dans ces dosages est 0,02 mg. ainsi que l'a indiqué Nicloux. En opérant sur 250 cm^3 d'eau, l'erreur relative est voisine de 0,1 mg. par litre. Elle correspond bien aux erreurs expérimentales. Toutefois, l'évaporation chlorhydrique qui élimine des composés volatils paraît fournir une nouvelle cause d'erreur expérimentale qui peut également influer sur la constance des résultats.

Résultats numériques.

La quantité que l'on doit retrancher aux chiffres bruts obtenus lors des essais et qui correspond à l'anhydride carbonique existant dans les réactifs ou pris à l'air pendant les manipulations est déterminée au moyen d'essais à blanc. Ceux-ci nous ont fourni 0,18 cm^3 d'acide chlorhydrique $n/20$ pour les résidus chlorhydriques et 0,28 cm^3 pour les résultats barytiques. Une autre série de réactifs nous a donné 0,3 cm^3 et 0,4 cm^3.

Le tableau suivant montre que les meilleures valeurs en carbone sont obtenues avec les modes opératoires que nous avons adoptés (le premier et le dernier).

	Teneur en carbone d'une eau de					
	Rivière à Paris (filtrée sur verre poreux Iéna) (en mg.)			La ville de Paris (alimentation) (en mg.)	la source Bronzac l'Hay-les-Roses (nitrates) (en mg.)	Eau bidistillée (en mg.)
Date du prélèvement	26-11-31	15-11-31	23-2-32	21-2-32	18-2-32	
Addition de ClH à la fin de l'évaporat. au bain-marie	1,85 1,85	2,16 2,11	1,14 1,07	0,55 0,50	1,32 1,46	0,05 0,05
Addition de SO^4 à la fin de l'évaporation	1,85				SO^4 ne décompose pas la totalité du carbonate emprisonné dans les sels déposés.	
Evaporat. en présence de ClH dès le début de la chauffe	1,66	1,69				
Même traitement avec SO^4	1,66			0 0	0,63	
ClH ajouté à la fin de l'évaporation mais chauffe poursuivie au bain-marie pendant 6 h. supplémentaires	1,59	2,01 2,01				
Dosage par la méthode de Nicloux au sulfate de sodium		2,05				
Méthode de Nicloux à l'iodate	1,82 1,81	2,08				
Méthode de Boivin	1,84					
Evaporation dans le vide en présence de ClH (ajouté seulement à la fin)	1,84	2,36	1,74 1,72	1,39	2,26	
Evaporation au bain-marie puis dans le vide après addition de ClH			1,48 1,55		1,60	
Addition de BaO à la fin de l'évaporat. au bain-marie	2,01		1,53 1,62		1,60 1,55	0,03 0,03

II. — *Dosage du carbone dans certaines eaux.*

Le tableau II fournit nos résultats d'expérience : L'eau de rivière prélevée à Paris dans une canalisation de distribution et l'eau de l'étang du Moulinet ont été débarrassées des matières en suspension par filtration à la pression ordinaire sur un filtre en verre poreux Iéna G. 3. Il faut en général deux passages pour obtenir une eau parfaitement limpide.

La diversité de composition des eaux et la variation de cette composition au cours des saisons ne permettent pas de tirer des expériences précédentes, effectuées seulement sur quelques échantillons, des conclusions très générales. Toutefois, nous pouvons mettre en évidence un certain nombre de faits :

1° Le dosage du carbone demande la solution de deux problèmes distincts : la concentration de l'eau, puis une détermination sur une quantité parfois inférieure à 0,2 mg. et en présence d'une quantité notable de chlorures.

En effectuant quelques modifications et en prenant certaines précautions, on peut adapter le microdosage de Nicloux à ce cas par-

Tableau II.

	Nature de l'eau :														
	Eau de rivière (à Paris) filtrée (en mg.)			Etang du Moulinet forêt de Rambouillet (en mg.)		Puits artésien l'Hay-les-Roses (en mg.)	Puits de Houdan (en mg.)	Puits 14e arrdt à Paris (en mg.)	Ville de Tours (2) (Eau du Cher) (en mg.)	Ville de Paris (2) (en mg.)			Source Bronzac l'Hay-les-Roses (en mg.)	Mantes source (en mg.)	Mantes puits de la ville (en mg.)
					la même eau le										
Date du prélèvement	12-1-32	22-2-32	11-3-32	15-1-32	20-3-32	12-1-32	13-1-32	24-11-31	30-12-31	7-1-32	12-2-32	16-3-32	18-2-32	8-3-32	8-3-32
Chlore	18,7			11,7		87	41	14,36	15,21	12,9			58,5	18,7	42,1
N ammoniacal	traces			traces		néant	néant	traces	traces	néant			néant	néant	néant
N nitrique	0,5			néant		néant	3	2	moins de 1	1,5			70	25	40
N nitreux	présence			néant			présence très nette	présence	néant	néant			néant	néant	néant
N albuminoïdique	0,09			0,01		néant	néant	0,09	0,08	0,01			néant	0,05	0,04
Numération microbienne par cm³	20000			350		260	liquéfaction de la gélatine	4000	2000	200					
Oxygène employé dans un essai au permanganate en milieu acide (1)	1,85	1	1	8,25	5,5	0,4	0,8	1	1,2	0,15		0,15	0,40	0,30	0,05
En milieu alcalin	1,1	0,8	0,4	4,3	3,9	0,4	0,6	0,35	1	0,1		0,05	0,25	0,15	0,05
Teneur en carbone															
Résidu chlorhydrique au bain-marie	2 2,10	1,14 1,07 1,13	1,09 1,02	6,59 6,49	4,87 4,76	2,18	1,37 1,43	2,53	2,01 1,92	0,49 0,60	0,59 0,67	0,50 0,61	1,32 1,46	1 1,07	0,61 0,70
Résidu barytique au bain-marie	2,32 2,22	1,53 1,62	1,80 1,88	6,78 6,63	5,38 5,30	2,26	1,57 1,53		2,05 2,13	0,61 0,51	0,57 0,49	0,59 0,51	1,60 1,55	1,15 1,09	1,10
Résidu chlorhydrique dans le vide	1,09	1,74 1,72	1,29 1,10		5,07 4,92					0,97	1,16	1,02	2,26	1,52 1,67	

(1) L'essai au permanganate a été réalisé d'après la méthode de comparaison avec de l'eau bidistillée (sur 200 cm³ d'eau additionnée de 20 cm³ de SO^4H^2 à 1,5 en vol. ou CO^3HNa à 120 g. par litre et de 20 cm³ MnO^4K à 0g,335 par litre 5 minutes de chauffage, 10 minutes d'ébullition, 30 minutes de refroidissement.

(2) Cette eau a été prélevée sur une canalisation particulière et les résultats ne peuvent servir au contrôle des eaux de distribution de cette ville.

ticulier. En ce qui concerne la concentration de l'eau, on doit, lorsqu'elle a atteint 95 0/0 du volume primitif, ajouter soit un réactif acide pour éliminer l'anhydride carbonique soit, au contraire, de la baryte afin d'éviter la perte de substances carbonées volatiles en milieu acide. En évaporant au B.-M., on constate d'une façon très générale que le résidu barytique ne contient jamais moins de carbone que le résidu chlorhydrique et que, le plus souvent, il est même nettement plus riche.

En utilisant le vide et l'acide chlorhydrique, l'on obtient souvent des chiffres en carbone dépassant ceux des résidus barytiques obtenus au B.-M.; certains prélèvements d'eau de rivière à Paris donnent, au contraire, des résultats plus faibles;

2° Le mode d'évaporation de l'eau présente donc une importance primordiale que les anciennes méthodes de dosage n'avaient pas permis de mettre en évidence. Les différences parfois considérables obtenues, selon que le résidu est fait à froid ou au B.-M., ou encore en présence d'acide chlorhydrique ou de baryte, sont capables de fournir des renseignements sur la nature des composés carbonés des eaux.

Les plus-values observées avec les résidus barytiques montrent que ces eaux contiennent vraisemblablement des traces d'acides organiques volatils avec la vapeur d'eau. La javellisation fait disparaître ces différences;

3° Toutes les eaux que nous avons étudiées contiennent une proportion dosable de carbone même si l'essai au permanganate a conduit à des résultats presque nuls. (Puits de la ville de Mantes.) La limite inférieure de nos dosages est, en exceptant les eaux javellisées, 0,65 mg. pour le résidu chlorhydrique à chaud et 1,2 mg. dans le vide à froid; pour le résidu barytique le minimum est 1,1 mg.;

4° Si l'on met à part les eaux javellisées, les résidus chlorhydriques obtenus au B.-M. donnent, pour les différentes eaux, les chiffres présentant le plus d'écart entre eux (0,65 mg. à 6,55 mg.).

Si l'on excepte l'eau de l'étang d'une forêt, les limites sont plus rapprochées (0,65 mg. et 2,5 mg.) et celles-ci ne sont pas très différentes qu'il s'agisse d'eaux de sources, de puits ou de rivières.

Les résidus barytiques varient moins, les limites étant 1,1 mg. et 2,3 mg. Cette remarque est aussi nette en ce qui concerne les résidus chlorhydriques obtenus dans le vide (1,2 mg. et 2,25 mg.);

5° Nous n'avons pu remarquer qu'il y eut proportionnalité ou même une relation entre la teneur en carbone et le titre obtenu dans l'essai au permanganate de potassium.

C'est ainsi que les eaux javellisées et certaines eaux potables bien aérées contiennent plus de carbone que ce second essai semble l'indiquer.

Parmi les modes d'évaporation des eaux que nous avons utilisés, celui qui conduit à des résultats se rapprochant le plus de l'essai au permanganate consiste à préparer un résidu en présence d'acide chlorhydrique et au B.-M. Cette opération élimine vraisemblablement des acides volatils dont l'action sur le permanganate paraît donc très faible;

6° Si l'on examine la teneur en carbone de l'eau filtrée de rivière

à Paris, on constate que celle-ci n'est pas fixe; elle a diminué au cours de l'hiver au fur et à mesure de l'éloignement de la période de crue. On peut encore remarquer que, bien que l'essai au permanganate donne des chiffres toujours relativement élevés et supérieurs à ceux fournis par les eaux potables, la quantité de carbone existant réellement peut devenir très faible et même inférieure à celle contenue dans certaines eaux potables, de source ou de puits. Pendant la période examinée, cette eau de rivière n'a donc pas présenté une altération marquée de sa constitution chimique moyenne et ceci explique qu'après mélange avec d'autres eaux dites de source et après javellisation, l'on obtienne une eau servant à l'alimentation dont la teneur en carbone est très faible;

7° La quantité de carbone contenue dans une eau peut diminuer avec le temps. Cette constatation a été faite avec une eau riche telle que celle d'un étang de forêt. L'étude des causes principales de cette évolution n'a pas été poursuivie;

8° Ces recherches montrent nettement que l'essai au permanganate, bien qu'ayant une valeur très relative, garde cependant son intérêt pour la détermination de la qualité des eaux; une partie du carbone des eaux potables se trouvant vraisemblablement à l'état d'acides volatils agissant peu sur le permanganate.

Le dosage du carbone effectué après évaporation au B.-M. et avec addition finale, soit d'acide chlorhydrique, soit de baryte, nous paraît indispensable pour suivre toute méthode de purification des eaux, qu'il s'agisse d'eaux de rivière, devant être filtrées puis javellisées pour être livrées à la consommation ou d'eaux usées telles que les eaux d'égoût et les eaux industrielles chargées en matières organiques devant être évacuées dans les cours d'eau.

Bibliographie.

[1] Friedmann et Kendall, *J. biol. chem.*, t. **82**, p. 45; 1929.
[2] Simon, *C. R.*, t. **178**, p. 1916; 1924.
[3] Nicloux, *Bull. Soc. chim. biol.*, t. **9**, p. 639; 1927; t. **10**, p. 1271; 1928; *C. R. Soc. biol.*, t. **102**, p. 693; 1929.
[4] Boivin, *Bull. Soc. chim. biol.*, t. **10**, p. 1269; 1929.

N° 90. — Méthode simple pour doser l'argon; par M. H. COPAUX.

(30.4.1932.)

La méthode classique pour doser l'argon, telle qu'elle a été établie par les travaux de Moissan, de Th. A. Schloesing, de Ch. Moureu et A. Lepape (1), consiste à traiter le mélange gazeux à analyser par le calcium ou le mélange de magnésium en poudre et

(1) Ch. Moureu, *J. Chim. Phys.*, 1913, t. **11**, p. 63.

de chaux vive, fortement chauffés. Les gaz, appelés par une trompe à chute de mercure, passent en circuit fermé sur le réactif, et quand l'absorption est complète, on extrait le résidu gazeux pour le mesurer en volume.

Cette méthode est très sûre, mais elle exige un appareil irréprochable, dont le montage est laborieux. Le procédé suivant, certainement moins rigoureux, mais simple et rapide, repose sur l'emploi du lithium et sur l'affinité très vive que ce métal possède pour les gaz, et spécialement pour l'azote. M. Güntz l'a utilisée, à l'époque de la découverte de l'argon, pour montrer comment on peut, par une expérience simple, mettre l'argon en évidence dans l'air atmosphérique (2), et plus tard, M. Debierne s'est servi de cette propriété du lithium pour isoler l'hélium dans des gaz radioactifs (3).

Il était donc probable qu'elle se prêterait au dosage de l'argon, mais n'ayant trouvé aucune étude sur son application quantitative, je l'ai entreprise moi-même, à propos d'un dosage d'argon dans des gaz industriels, et j'en donne ici les résultats.

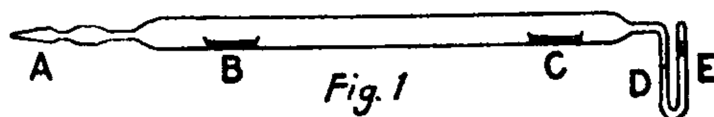


Fig. 1

Dispositif. — On prend un tube de verre Pyrex de 15 mm. environ de diamètre, épais de 2 m/m, pour résister à la déformation pendant le chauffage, sous le vide produit par la réaction, long de 40 cm environ et raccordé à un tube manométrique par un scellement à la picéine ou par soudure directe.

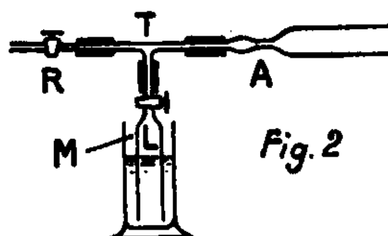
On place en C, de l'anhydride phosphorique, en B, 0,25 g. de lithium commercial, l'un et l'autre contenus dans une nacelle de tôle de fer ou mieux d'acier inoxydable.

Supposons le tube rempli d'air, sous la pression et la température ordinaires, puis fermé en A. On chauffe le lithium jusqu'au rouge naissant; après quelques minutes, le niveau du mercure apparaît dans la branche E, et quand il ne varie plus, on cesse de chauffer, puis on relève avec un papier millimétrique la dénivellation du mercure, après refroidissement complet.

L'espace offert aux gaz étant sensiblement le même, au commencement et à la fin de l'expérience, le rapport de la pression résiduaire à la pression ambiante, sous laquelle l'appareil a été rempli, détermine le taux d'argon, les autres gaz inertes de l'atmosphère étant ici négligeables, puisqu'ils ne comptent guère que pour 1/400 environ de l'argon.

Introduction du gaz à analyser. — Le dosage de l'argon dans l'air n'est qu'un exercice sur le cas le plus simple. En général, il sera nécessaire d'introduire le gaz à analyser par un dispositif particulier, tel que celui de la figure 2.

(2) Guntz, *C. R.*, 1895, t. 120, p. 777.
(3) Debierne, *Ann. Chim. Phys.*, 1914, t. 2 p. 428.



On fait passer, sous le mercure, un échantillon du gaz à analyser dans la cloche à robinet L, de 100 cm³ environ; on la relie au tube T, et celui-ci au tube laboratoire et à une pompe à vide, par des bagues de caoutchouc bien ligaturées. Le vide étant fait par le robinet R, on laisse passer un peu de gaz de la cloche dans le tube, pour « rincer » l'appareil ; on rétablit ensuite le vide, puis la communication entre la cloche et le tube-laboratoire, en même temps qu'on verse du mercure en M, jusqu'à égalité entre la pression intérieure et celle de l'atmosphère. On scelle en A d'un trait de chalumeau, en ayant soin d'étirer en pointe fine, pour éviter qu'une brusque irruption du mercure ne vienne briser le manomètre, à l'ouverture de l'appareil après l'expérience, et l'on passe à l'analyse.

Addition d'oxyde de cuivre ou de cuivre. —Quand le gaz principal est constitué par de l'hydrogène ou de l'oxygène, l'absorption par le lithium, d'abord vive, devient très lente, à moins de chauffer à l'excès ; l'hydrure ou l'oxyde ont enduit le métal d'une pellicule difficilement perméable aux gaz.

Pour tourner la difficulté, on interpose, entre le lithium et l'anhydride phosphorique, une troisième nacelle, contenant, soit de l'oxyde de cuivre pour brûler l'hydrogène, soit du cuivre réduit pour absorber la majeure partie de l'oxygène. On chauffe ces réactifs les premiers, et modérément, car l'oxyde de cuivre se dissocie notablement, sous pression réduite, puis on achève l'absorption, en chauffant le lithium à son tour.

Soins à prendre et causes d'erreur. — Bien que la soudure directe — pyrex sur pyrex — soit facile avec un petit chalumeau alimenté à l'oxygène, on peut trouver plus commode d'employer la picéine pour joindre le tube-laboratoire au manomètre, ou même pour le fermer du côté A par une cloche étirée, d'un calibre légèrement supérieur au sien. L'étanchéité est complète, les démontages sont plus faciles et le tube peut servir à plusieurs dosages consécutifs. Cependant, comme la picéine émet un peu de vapeurs organiques pendant sa fusion, on doit attendre, pour remplir l'appareil, que les joints soient complètement refroidis, les vapeurs étrangères étant éliminées ensuite par le vide préalable que comporte le mode de remplissage précédemment décrit.

Le manomètre — d'où peuvent venir les principales erreurs — sera construit avec les soins habituels : tube parfaitement propre, bien sec, rempli avec du mercure chaud.

Il faut prendre garde aussi à l'entraînement d'un peu de gaz dans la chambre barométrique par le va-et-vient du mercure, au cours

des analyses, et pour diminuer les chances de cet accident, donner au tube manométrique une hauteur d'une vingtaine de centimètres. Si d'autre part, le mercure vient à se salir, dans la branche D du manomètre, le ménisque se déforme et les lectures sont faussées d'une quantité appréciable, qui peut atteindre 0,5 m/m et jusqu'à 1 m/m ; en pareil cas, il faut vider le manomètre et le nettoyer ou en construire un autre.

Quant au volume, qu'on peut supposer nuisible, de la branche D du manomètre et de son raccord avec le tube-laboratoire, je n'ai pas constaté qu'il fût une cause d'erreur, par diffusion imparfaite vers le lithium du gaz qu'il contient ; quand on répète le chauffage après une interruption de une heure ou deux, pour laisser aux gaz le temps de se diffuser, on ne trouve en effet aucun changement de la pression résiduaire.

Résultats. — Par cette méthode, j'ai obtenu, sur une dizaine de dosages d'argon dans l'air atmosphérique, des nombres compris entre 0,97 et 1,1 0/0, au lieu de 0,93, nombre partout admis.

Toujours, la méthode pèche par un excès qu'on est tenté d'attribuer à des traces d'hydrocarbures, le lithium commercial étant un peu carburé; cependant, la présence de quelques fragments de potasse et d'oxyde de cuivre qu'on chauffe à la fin de l'analyse pour brûler les hydrocarbures éventuels ne fait pas disparaître cet excès. Plutôt que de rechercher une rigueur complète, qui paraît difficile à atteindre à moins de retourner aux complications qu'on a voulu éviter ici, il vaut mieux déterminer l'erreur moyenne des analyses en exécutant un essai avec de l'azote « chimique », préparé par le nitrite de sodium et le chlorure d'ammonium; la pression résiduaire doit être nulle, à 1/2 mm. près environ.

En retenant cet excès moyen comme une correction à déduire, on peut obtenir un résultat, au moins approché, même sur des gaz très pauvres en argon, comme l'azote extrait de l'air liquide, qui en contient environ 0,2 0/0. La précision est naturellement meilleure et largement suffisante, quand il s'agit de ces gaz qu'on rencontre dans la synthèse de l'ammoniac, où l'argon s'accumule jusqu'à des teneurs de 5 à 10 0/0; l'approximation est alors de 1 à 2 0/0 de l'argon.

ERRATUM

Bull. Soc. Chim., Décembre 1931, t. **49**, p. 1696. — Renvoi 113 : *au lieu de* « avec migration exclusive du *p*-tolyle qui l'emporte ainsi anormalement sur le phényle » *lire* « avec migration exclusive du phényle qui l'emporte ainsi anormalement sur le *p*-tolyle (voir p. 1688). »

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

Société chimique de France. — Section de Nancy

SÉANCE DU 4 JUIN 1932.

Présidence de M. F. BOURION, *président.*

Action des magnésiens sur les éthers-sels.

MM. VAVON et BARBIER ont comparé la vitesse de réaction de quelques éthers-sels (butyrates et benzoates) sur les magnésiens du bromure d'éthyle et d'isopropyle.

La vitesse décroît légèrement quand augmente le poids moléculaire de l'alcool. Elle décroît davantage quand on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire (alcools butyliques). Un éther d'alcool cyclique α substitué cis agit plus lentement que son isomère trans (isovalérates et benzoates de menthyle et néomenthyle).

Le magnésien du bromure d'isopropyle agit plus lentement que celui du bromure d'éthyle ; la différence est très marquée dans le cas du butyrate du dibutylcarbinol.

Structure des o-méthylcyclohexanols.

M. VAVON et Mme PERLIN-BORREL exposent les premiers résultats d'un travail momentanément interrompu, travail fait en vue de démontrer la structure cis de l'*o*-méthylcyclohexanol (phényluréthane F. 93°, phtalate acide F. 104-105°) obtenu par hydrogénation de l'*o*-crésol au noir de platine. Les auteurs se basent sur ce que le diméthylcyclohexane de même structure que l'alcool doit être indédoublable.

L'action de ClH sur l'*o*-méthylcyclohexanol Poulenc donne un mélange de chlorures secondaire et tertiaire. Ce dernier, facilement saponifiable, est éliminé par la soude. Le magnésien du chlorure résiduel, oxydé, donne le méthylcyclohexanol ci-dessus : traité par le trioxyméthylène, il donne l'*o*-méthylcyclohexylcarbinol, dont le phtalate (F. 107-108°) fut partiellement dédoublé par la strychnine. L'alcool actif, par Cl^5P, conduit à un chlorure actif ($\alpha_{578} = +3°$ sous 10 cm.) dont le magnésien, décomposé par l'eau, donne un diméthylcyclohexane complètement inactif.

Ainsi se trouve démontrée la structure cis de l'*o*-méthylcyclohexanol, à condition que la structure n'ait pas varié au cours s réactions faites à partir du magnésien.

Méthylcyclopentylcétone et méthylcyclopentylcarbinol.

Mme Perlin-Borrel, d'autre part, a constaté la régression du cycle en C^6 au cycle en C^5 dans l'action de CH^3MgI sur la chlorocyclohexanone. Il se forme un mélange d'*o*-méthylcyclohexanone (2 parties) et de méthylcyclopentylcétone (1 partie). Les cétones sont séparées par leurs semicarbazones.

La méthylcyclopentylcétone a été identifiée avec la cétone obtenue par action du chlorure de cyclopentanecarbonyle sur CH^3ZnI et avec celle que donne l'oxydation du méthylcyclopentylcarbinol fait par action du magnésien du bromure de cyclopentyle sur CH^3CHO.

Constantes de la méthylcyclopentylcétone :

Eb. : 155-157°. Semicarbazone F. 146°. Semicarbazide F. 165°.

Méthylcyclopentylcarbinol :

Eb. : 161-162°, $d_{16}^{16} = 0{,}912$, $n_D^{16} = 1{,}455$. Phényluréthane F. 75°. Phtalate acide F. 129-130° ; *p*-nitrobenzoate F. 56° ; dinitrobenzoate, F. 86-87°.

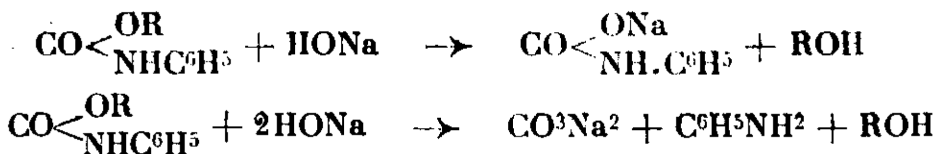
Formation et saponification des phényluréthanes.

M. Vavon et Mlle Marchal étudient la vitesse de formation et de saponification des phényluréthanes.

Pour suivre la formation, la prise d'essai du mélange alcool, isocyanate et solvant est mise en présence d'un excès titré de pipéridine qui agit aussitôt sur l'isocyanate libre. On titre l'excès de pipéridine par SO^4H^2 en présence de bleu de bromophénol.

La vitesse pour le cyclohexanol est environ 7 fois plus rapide dans le pétrole que dans le benzène ou l'oxyde de butyle. Le coefficient de température est faible : la vitesse double de 39 à 69°. Pour les couples menthol-néomenthol, *o*-cyclohexylcyclohexanols cis et trans, la vitesse est plus faible pour l'isomère cis que pour le trans.

La saponification des phényluréthanes par la soude alcoolique donne lieu à 2 réactions superposées :



$$CO<^{OR}_{NHC^6H^5} + HONa \rightarrow CO<^{ONa}_{NH.C^6H^5} + ROH$$

$$CO<^{OR}_{NHC^6H^5} + 2HONa \rightarrow CO^3Na^2 + C^6H^5NH^2 + ROH$$

Pour l'une et l'autre des réactions, la saponification d'une molécule de phényluréthane entraîne la disparition d'une molécule de soude vis-à-vis du titrage à la phtaléine, ce qui permet de suivre la saponification.

Ici encore l'isomère cis donne des réactions plus lentes que le trans.

Sur le fulminate de mercure.

MM. M. Patry et P. Laffitte exposent les résultats d'une première série d'expériences sur le fulminate de mercure :

1° La couleur (variant du blanc au gris) n'a pas d'influence sur la valeur de la densité, mais la présence de quantités même faibles d'impuretés (en particulier le mercure métallique) élève notablement cette grandeur physique. Ceci explique les grandes différences entre les valeurs publiées précédemment. Pour du fulminate à 99,7 0/0, on trouve $d = 4,32$.

2° Par élévation de température à l'air libre, le fulminate donne lieu à une simple combustion et non à une détonation. L'étude photographique a montré que la combustion peut se transformer en détonation dans des conditions qui ont été précisées ; l'onde explosive prend naissance dans une partie de la masse déjà en combustion, et il n'y a pas continuité entre la vitesse de propagation de la déflagration (15 m./sec. environ) et celle de la détonation. Cette dernière est de l'ordre de 2500 m./sec.; elle a été mesurée avec précision dans différentes conditions (diamètre, deusité de chargement).

3° En maintenant le fulminate à une température convenable et constante, l'inflammation a lieu après un retard d'autant plus grand que la température est plus basse. Avec 30 mg. de fulminate gris, la température minima d'inflammation est 135° après 40 minutes de chauffage. A 277°, l'inflammation a lieu sans retard. Avec de plus grandes quantités d'explosifs, les retards et la température minima d'inflammation sont plus faibles. D'autre part la présence d'impuretés peut accroître encore l'inflammabilité. Le fulminate blanc est un peu moins inflammable que le gris.

4° Incidemment on a étudié l'action de la chaleur sur le peroxyde de tricycloacétone, $[(CH^3)^2(CO)O]^3$. Ce corps ne donne lieu à aucun phénomène apparent jusqu'à 250°; de 250 à 285° il détone très violemment et au-dessus de 300° on n'observe plus qu'une simple combustion avec flamme fuligineuse. Ces phénomènes sont insuffisamment photogéniques pour pouvoir être étudiés avec quelque netteté par enregistrement photographique.

Sur les systèmes Cl^2Ba-ClK et ClLi-ClK.

MM. E. Elchardus et P. Laffitte ont réalisé pour l'étude ultérieure de certains alliages ternaires un appareil d'analyse thermique enregistrant le temps que met le système étudié pour voir sa température varier d'une valeur constante. A l'aide d'une seule commande on provoque : 1° le pointage, 2° le retour au zéro ; 3° le renclanchement de la pointe marquant le temps, et ceci au bout d'un temps constant après le pointage quelle que soit la position atteinte. L'appareil permet en outre à l'aide d'un système d'inversion de la rotation d'adopter la même échelle de température pour le refroidissement et pour le réchauffement.

Cet appareil a été utilisé pour l'étude des systèmes Cl^2Ba-ClK et ClLi-ClK.

Dans le premier de ces systèmes, le composé $2Cl^2Ba$,ClK signalé par Ruff et Plato (*D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2357) n'existe pas. Il se forme seulement le corps $3Cl^2Ba$,ClK dont la température de fusion est 656°, immédiatement au-dessus de laquelle il se décom-

pose (point de transition). Il n'y a donc qu'un seul eutectique (645°, 42,75 0/0 mol. ClK).

Pour le système ClLi-ClK les résultats obtenus confirment ceux de Zemtzuchny (*Z. anorg. Chem.*, 1910, t. **65**, p. 403) ; il n'y a pas formation de composé défini. Seuls se déposent les constituants purs ; l'eutectique est à 359° (au lieu de 352°) pour une concentration moléculaire en ClK de 41,7 0/0 (au lieu de 40,47 0/0).

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 17 JUIN 1932.

Présidence de M. JUILLARD, *président.*

Sur les propriétés condensantes des aminomagnésiens mixtes.

M. COLONGE, au nom de M. Grignard et au sien, expose les résultats obtenus en traitant les cétones aliphatiques par les composés aminomagnésiens mixtes (voir aussi *C. R.*, t. **194**, p. 929 ; 1932).

Les dérivés bromomagnésiens de l'aniline, de la méthylaniline et de la diphénylaniline, ont fourni, avec des rendements oscillant entre 40 et 65 0/0, des cétols à partir des cétones suivantes : méthyléthylcétone, diéthylcétone, butyrone, méthylisopropylcétone, pinacoline.

Par contre, l'éthyltertiobutylcétone et la diisopropylcétone n'ont donné, jusqu'à présent, que des traces de produits de condensation.

Les cétols ainsi obtenus sont des liquides incolores, peu odorants, se déshydratant, par distillation en présence de traces d'iode ou d'acides, en cétones éthyléniques.

La pinacoline, par exemple, conduit au pentaméthyl-2.2.3.6.6-heptanolone-3.5 ; Eb_{15} : 103-105° ; $d_4^{23} = 0,896$; $n_D^{23} = 1,4421$.

Après déshydratation, on aboutit au pentaméthyl-2.2.3.6.6-hepténone-3.5 ; Eb_{15} : 87-88° ; $d_4^{23} = 0,842$; $n_D^{23} = 1,4500$.

Les auteurs poursuivent l'étude et les applications de cette réaction de condensation.

Sur une jauge à vide de précision à intervalle de mesures très étendu.

M. DUCH expose ce qui suit :

Un volume V du gaz raréfié est réduit à un volume v dont on mesure la pression correspondante.

Si h est la dénivellation existant entre le mercure du réservoir mobile de remplissage de la jauge et le niveau du mercure lorsque le gaz occupe le volume v, H est la pression atmosphérique du moment, la pression du gaz raréfié à mesurer est :

$$P = \frac{v}{V}(H - h)$$

L'appareil est réalisé dans ses grandes lignes comme une jauge de Mac Leod dont le tube-volume est remplacé par une série de ballons jaugés superposés limitant aux repères, tracés sur les tubes raccords, des volumes réduits 0,1, 0,01, 0,001 du volume total de la jauge. Les rapports de réduction inférieurs à ces valeurs sont tracés sur un capillaire placé à la partie supérieure du dernier ballon de jauge. Les valeurs de $(H-h)$ sont données par le niveau du mercure du réservoir d'alimentation de la jauge sur une règle graduée en m/m, de 0 à 760, dont la division 760 est dans le même plan horizontal que le repère de jauge choisi. Il faut, bien entendu, corriger la position de cette dernière de la pression atmosphérique du moment et de la dépression capillaire dans le tube de raccord sur lequel est tracé le repère choisi.

Le produit de la lecture sur la règle par le rapport de réduction correspondant au repère choisi donne la valeur de la pression à mesurer.

De toutes les mesures possibles pour une même opération la plus précise est celle qui donne la valeur la plus grande sur la règle.

Une pareille jauge permet des mesures de pressions avec le même appareil de 76 mm. à 10^{-5} ou 10^{-6} millimètre.

Pour une même quantité de mercure et une même pression à mesurer la valeur absolue du volume réduit est considérablement plus grande que dans la jauge de Mac-Leod.

Sur les p.menthadiènes Δ-2.8(9) et Δ-3.8(9).

M. DŒUVRE a soumis à la pyrolyse l'acétate d'isopulégyle, $[\alpha]^D_{17} = +2°,69$, en le faisant passer dans un tube de verre chauffé à 550° et dans lequel est maintenue une pression de l'ordre de 50 mm. Il se produit une élimination des éléments de l'acide acétique, et la formation, en proportions sensiblement égales, de deux p-menthadiènes :

1°. — Le *p*-menthadiène Δ-2-8 (9), Eb_{750} : 171°-173° ; $d^{22,5}_4 = 0,833$; $n^D_{22,5} = 1,4692$; $[\alpha]^{546}_{20} = +153°,40$; $[\alpha]^{436}_{20} = +278°,60$; $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{546}} = 1,82$.

2°. — Le *p*-menthadiène Δ-3-8 (9), Eb_{750} : 182°-184° ; $d^{19,8}_4 = 0,851$; $n^D_{19,8} = 1,4876$; $[\alpha]^{546}_{20} = +135°,09$; $[\alpha]^{436}_{20} = +125°,50$; $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{546}} = 0,93$.

La position de la double liaison 8(9) a été déterminée par l'action de l'ozone et par le dosage de l'aldéhyde et de l'acide formiques prenant naissance par hydrolyse.

La position de l'autre double liaison a été déduite de mesures réfractométriques pour les raies C, D et F : l'exaltation de la réfraction moléculaire, et celle de la dispersion moléculaire faibles dans le premier hydrocarbure, atteignent des valeurs notables pour le

deuxième, qui comprend un système de doubles liaisons conjuguées.

Le *p*-menthadiène Δ-3.8(9) présente une anomalie de dispersion rotatoire naturelle.

Société chimique de France (Section de Lille).

Séance du 24 juin 1932.

Présidence de M. Pariselle, *président.*

Les Hormones.

M. Michel Polonovski a présenté, en une très intéressante conférence, une vaste synthèse de l'état actuel de la question en faisant ressortir toute l'importance des résultats que la physiologie doit aux récentes découvertes de la chimie biologique. Il a montré en particulier les relations qui existent entre les hormones et les vitamines, et qui éclairent d'un jour nouveau bien des problèmes de biologie.

Sur une nouvelle méthode de dosage du fluor.

MM. H. Herlemont et J. Delabre exposent ce qui suit :

On sait que dans le dosage du fluor, la méthode classique par dégagement de F^4Si par attaque sulfurique d'un corps fluoré en présence de SiO^2 comporte une cause d'erreur par défaut. Cette cause d'erreur proviendrait, d'après différents auteurs, de la formation d'un oxyfluorure $SiOF^2$ inattaquable par SO^4H^2 dans les conditions de l'expérience.

Nous avons alors pensé que le remplacement de SiO^2 par le silicium éliminerait cet inconvénient.

Nous avons obtenu des résultats concluants par l'emploi de ferro-siliciums riches en Si, qui, contrairement à certaines variétés de silicium se sont révélés parfaitement attaquables par FH.

Les résultats théoriques obtenus dans l'essai sur du fluorure de calcium pur, semblent bien confirmer l'hypothèse de la formation de $SiOF^2$ dans le cas de l'emploi de SiO^2.

Les mêmes essais effectués avec diverses formes de silice nous avaient donné des erreurs par défaut de l'ordre de 5 à 10 0/0.

Sur les propriétés ferromagnétiques des oxydes provenant de l'hydrolyse des ferrites alcalins.

MM. A. Girard et G. Chaudron communiquent la suite de leurs recherches sur les oxydes du fer :

Les ferrites alcalins ne sont pas ferromagnétiques. On hydrolyse facilement les ferrites de potassium et de lithium et l'on obtient du sesquioxyde de fer anhydre ferromagnétique. Le ferrite de sodium donne, comme l'a montré van Bemmelen, un hydrate. Ce corps, par déshydratation à 150°, donne du sesquioxyde ferromagnétique (Girard et Chaudron).

Ces faits s'ajoutent à ceux trouvés sur la décomposition du ferrite de glucinium par H. Forestier, et ils permettent de supposer que l'acide des ferrites est l'hydrate de l'oxyde cubique ferromagnétique Fe^2O^3.

Contribution à l'étude de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone par l'hydrogène à la pression ordinaire.

MM. Decarrière et J. Antheaume exposent ce qui suit :

Au cours de cette étude nous nous proposons de relier l'activité de divers catalyseurs à leur structure. Nous nous bornerons à donner des détails de notre technique.

1. Nous réalisons la séparation des produits obtenus en différentes fractions de façon à déceler rapidement et à évaluer des variations dans le rendement.

2. Nous déterminons la proportion de l'oxygène de l'oxyde de carbone se retrouvant sous forme d'eau.

I. — Un récipient réfrigéré à 20° retient des hydrocarbures solides ou liquides et l'eau; des fumées riches en hydrocarbures paraffé-niques abandonnent une partie de ces carbures avec d'autres plus volatils, dans un 2e récipient refroidi à —80°, le reste des fumées étant arrêté par filtration sur coton de verre.

Les prélèvements gazeux faits au-delà sur mercure contiennent, avec l'hydrogène et l'oxyde de carbone non transformés, du gaz carbonique, du méthane et, dans certains cas, de l'éthane et de l'éthylène; à l'aide des réactifs absorbants pour anhydride carbonique et hydrocarbures non saturés, nous effectuons les dosages correspondants et sommes alors ramenés à l'analyse d'un mélange d'hydrogène, oxyde de carbone et méthane avec un peu d'éthane. Une réfrigération par l'air liquide permet éventuellement de séparer à l'état solide l'éthane (qui retient des traces de méthane et d'oxyde de carbone) d'une phase gazeuse contenant l'hydrogène et la presque totalité du méthane et de l'oxyde de carbone. Il suffit alors d'une part de vaporiser la phase restée solide, de mesurer le volume obtenu et de soumettre le gaz au contrôle eudiométrique, d'autre part d'absorber l'oxyde de carbone de la seconde phase et de faire l'analyse eudiométrique du résidu.

II. — Pour doser l'eau condensée avec les hydrocarbures les moins volatils dans le 1er récipient (récipient en pyrex taré avant sa mise en service), les rodages des tubes adducteur et abducteur de celui-ci sont adaptés à ceux d'un très court tube en V (en pyrex aussi) taré après avoir été garni d'une petite quantité de chaux sodée; la partie inférieure de ce dispositif en circuit fermé est

chauffée à une température suffisante (40° par exemple) pour fluidifier le condensat, la partie supérieure étant portée à une température un peu plus élevée (50° par exemple pour éviter des traces de condensation d'hydrocarbures dans cette région).

La vapeur d'eau est progressivement absorbée par la chaux sodée qui ne retient, étant donnée sa faible masse, que des quantités infimes d'hydrocarbures.

Un dispositif intérieur spécial, mû magnétiquement, permet de créer dans le circuit fermé une circulation gazeuse qui seule peut assurer une rapide absorption.

Présentation de lingots de magnésium sublimé et de magnésium sublimé refondu sous argon.

MM. J. Hérenguel et G. Chaudron présentent en séance plusieurs lingots de 4 à 10 kg. de magnésium sublimé dans un vide de l'ordre du 1/100 de mm.

Le magnésium pur industriel contient de 0,5 à 0,7 0/0 d'impuretés : fer, silicium, métaux alcalins, gaz ; la sublimation permet une purification très poussée.

Le métal condensé a un aspect fibreux ; sous cette forme, il intéresse particulièrement les chimistes. Il convient en effet parfaitement pour la préparation des organo-magnésiens ; sa grande pureté permettra, sinon de réaliser de nouvelles réactions, tout au moins d'améliorer les rendements obtenus actuellement.

Dans l'industrie, il faut couler le magnésium sublimé ; les auteurs y arrivent en fondant le métal sous pression réduite d'argon. Ils présentent un lingot de 10 kg. obtenu au laboratoire par ce procédé.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 91. — Sur le partage des acides gras saturés entre l'eau et le toluène ; par MM. N. de KOLOSSOWSKY et I. MEGÉNINE.

(15.2.1932.)

I. *Introduction.*

Le présent travail faisant suite à une série de recherches commencées par l'un des auteurs en 1911 (1) contient l'étude expérimen-

(1) Nicolas de Kolossowsky, *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1911, t. **25**, p. 183 et 234 ; 1914-1919, t. 28, p. 257 ; *Bull. Soc. chim. de France*, 1911 (4), t. **9**, p. 631 ; 1925, t. **37**, p. 372.

tale du partage des acides formique, acétique et propionique entre l'eau et le toluène à la température de 25°. Tous les liquides employés provenant de Kahlbaum ont été soigneusement rectifiés par distillation et on n'a mis en œuvre que les fractions à point d'ébullition fixe. Le système étudié a été placé dans un thermostat chauffé à 25° jusqu'à l'établissement complet de l'équilibre entre les phases coexistantes. Alors on prélevait au moyen d'une pipette exactement vérifiée une certaine quantité de l'un et de l'autre liquide et l'on titrait l'acide au moyen d'une solution de baryte en présence de l'alcool méthylique, employé à titre de dissolvant du toluène et de la phénolphtaléine servant d'indicateur. Le titre de la solution de baryte a été établi au moyen de l'acide succinique. Toutes les concentrations ont été exprimées en gramme-équivalents par litre de la phase homogène et on a adopté les désignations suivantes :

C_1 : concentration de l'acide dans la phase aqueuse (couche inférieure) ;

C_2 : concentration de l'acide dans la phase toluénique (couche supérieure) ;

$C_1 + C_2$: concentration totale rapportée à deux litres du système hétérogène, formé de volumes égaux des deux phases coexistantes ;

$\frac{C_1}{C_2}$: coefficient de partage trouvé ;

k : coefficient de partage calculé suivant une formule d'interpolation ou bien interpolé directement suivant la courbe correspondante (voir *fig.* 1).

2. *Partage de l'acide formique.*

Les coefficients de partage de l'acide formique entre l'eau et le toluène ont été déterminés à la température de 25° pour l'intervalle de concentrations totales de 4,4 à 25,7 molécules grammes d'acide. Les 22 chiffres trouvés expérimentalement donnent lieu à la courbe I de la fig. 1 qui peut être exprimée par l'équation suivante :

$$k = 488,7 - 36,48\,(C_1 + C_2) + 0,6993\,(C_1 + C_2)^2 \qquad (1)$$

Le tableau I contient les coefficients de partage calculés pour des concentrations totales équidistantes.

TABLEAU I.

$C_1 + C_2$	C_1	C_2	$k = \frac{C_1}{C_2}$	$C_1 + C_2$	C_1	C_2	$k = \frac{C_1}{C_2}$
0	0	0	488,7	14	13,88	0,1207	115,0
1	0,9978	0,002203	452,9	15	14,85	0,1503	98,8
2	1,9952	0,004757	419,4	16	15,81	0,1882	84,0
3	2,9922	0,007760	385,6	17	16,76	0,2374	70,6
4	3,9887	0,011268	354,0	18	17,70	0,3020	58,6
5	4,9846	0,015294	323,8	19	18,61	0,3878	48,0
6	5,9797	0,02027	295,0	20	19,51	0,4902	39,8
7	6,9739	0,02606	267,6	21	20,34	0,6563	31,0
8	7,9670	0,03298	241,6	22	21,14	0,8594	24,6
9	8,9587	0,04128	217,0	23	21,88	1,1165	19,6
10	9,9487	0,05133	193,8	24	22,59	1,412	16,0
11	10,936	0,06366	171,8	25	23,31	1,689	13,8
12	11,921	0,07864	151,6	26	24,16	1,844	13,1
13	12,903	0,0973	132,6	50,79	25,395	25,395	1,0

L'extrapolation de l'équation de la courbe nous montre que le coefficient de partage devient égal à l'unité, c'est-à-dire les deux couches deviennent infiniment miscibles, quand la concentration totale atteint la valeur de 50,79 molécules grammes, ou bien pour la concentration :

$$\frac{50,79 \times 46,016}{2000} = 1,1686 \text{ g./cm}^3$$

qui correspond approximativement à une solution à 96 0/0 d'acide, attendu que le poids spécifique de l'acide formique pur à 20° C est égal à 1,2196.

3. *Partage de l'acide acétique.*

Les coefficients de partage de l'acide acétique entre l'eau et le toluène ont été déterminés à la température de 25° pour l'intervalle des concentrations de 1,6 à 17 molécules grammes d'acide par deux litres du système hétérogène. Pour la concentration totale de 25 molécules grammes la surface de séparation des deux phases disparaît et le système devient homogène. La représentation graphique des résultats expérimentaux obtenus donne lieu à une courbe (voir *fig.* 1) qui à partir de la concentration totale de 7 molécules grammes environ se transforme en une ligne droite inclinée par rapport à l'axe des abscisses. Le tronçon de la courbe, correspondant aux concentrations totales de 0 jusqu'à 7,27, peut être exprimé par l'équation suivante de quatrième ordre :

$$k = 39,285 - 17,944(C_1 + C_2) + 4,89(C_1 + C_2)^2 - 0,6504(C_1 + C_2)^3 + \\ + 0,032818(C_1 + C_2)^4 \qquad (2)$$

tandis qu'à partir de la concentration $C_1 + C_2 = 7,27$, le coefficient de partage s'abaisse linéairement conformément à l'équation :

$$k = 13,896 - 0,6683(C_1 + C_2) \qquad (3)$$

Les coefficients de partage interpolés pour des concentrations totales équidistantes sont réunis dans le tableau II.

TABLEAU II.

$C_1 + C_2$	C_1	C_2	$k = \frac{C_1}{C_2}$	$C_1 + C_2$	C_1	C_2	$k = \frac{C_1}{C_2}$
0	0	0	39,29	10	8,782	1,218	7,21
1	0,9624	0,03758	25,61	11	9,543	1,457	6,55
2	1,8963	0,10373	18,28	12	10.256	1,744	5.88
3	2,8072	0,1928	14,56	13	10.907	2,093	5.21
4	3,7041	0,2959	12,52	14	11,473	2,527	4.54
5	4,5840	0,4160	11,02	15	11.920	3,080	3.87
6	5,4393	0,5670	9,70	16	12,190	3,810	3.20
7	6.3151	0,6849	9,22	17	12,198	4.802	2,54
8	7,1623	0,8377	8,55	25	12,5	12,5	1.00
9	7,9865	1,0135	7,88				

Le partage de l'acide acétique entre l'eau et le toluène à 25° a été déjà partiellement étudié par Herz et Fischer (2) en 1904, mais ces

(2) W. HERZ et FISCHER, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 4746 ; 1905, t. 38, p. 1138.

auteurs n'ont déterminé que quelques chiffres dans le domaine des concentrations relativement faibles. Les valeurs numériques des données de Herz et Fischer doivent être considérées en général comme étant un peu trop élevées.

4. *Partage de l'acide propionique.*

Les coefficients de partage de l'acide propionique entre l'eau et le toluène ont été mesurés à la température de 25° pour l'intervalle de concentrations totales de 0,28 à 14,8 molécules grammes d'acide. Pour une concentration égale à 16 environ, la surface de séparation des deux couches disparait et le système devient homogène.

La représentation graphique des données obtenues nous montre que lors de l'augmentation de la concentration, le coefficient de partage diminue d'abord brusquement à partir d'une valeur infinie ; ensuite pour l'intervalle des concentrations totales de 5 à 10 conserve une valeur approximativement constante, égale à 1,15 environ; puis il commence à croître lentement et pour la concentration totale 13 atteint un maximum relatif après lequel il décroît progressivement et tend vers sa valeur limite égale à 1 qui correspond à la concentration totale 16 environ. En ce point la limite de séparation des deux phases disparait. La marche générale de la courbe est représentée par la ligne III de la figure 1.

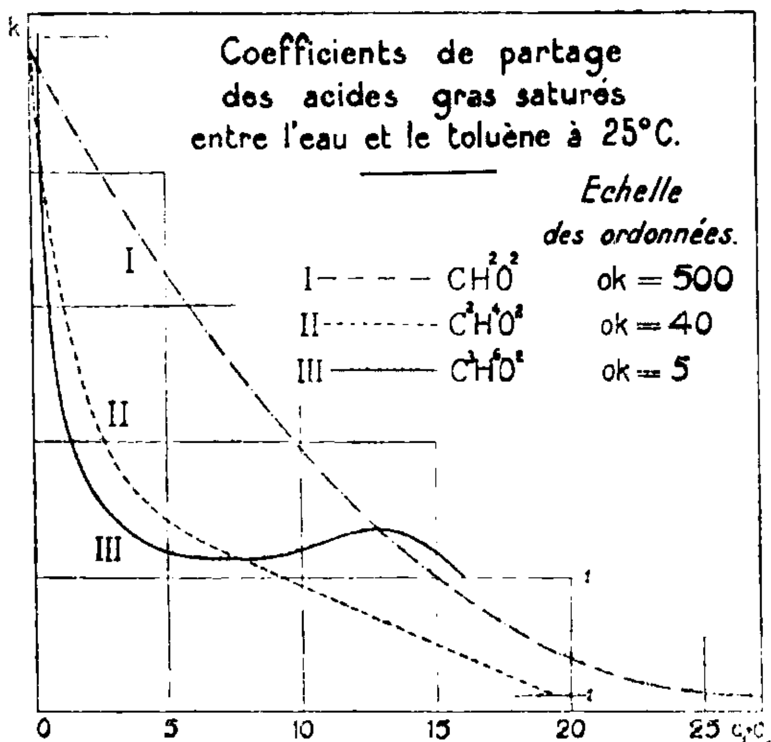


Fig. 1.

L'existence d'un minimum sur la courbe de partage a été déjà constatée une fois, notamment dans le cas de partage de l'acide propionique entre l'eau et l'éther (3).

(3) N. de Kolossowsky, *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1911, t. 25, p. 192.

Vu le caractère fort compliqué de cette courbe, celle-ci ne peut pas être représentée par une équation algébrique plus ou moins simple et nous donnons seulement dans le tableau III, les coefficients de partage interpolés pour des concentrations équidistantes.

TABLEAU III

$C_1 + C_2$	C_1	C_2	$k = \frac{C_1}{C_2}$	$C_1 + C_2$	C_1	C_2	$k = \frac{C_1}{C_2}$
0	0	0	∞	2.6	1.5724	1.0276	1.53
0,3	0.2508	0,04918	5.10	2.8	1,6664	1,1376	1.47
0,4	0,3231	0,07692	4.20	3	1.765	1,235	1.43
0,5	0,3925	0,1075	3.65	4	2.238	1.762	1,27
0,6	0.4605	0,1395	3,30	5	2,696	2.304	1.17
0,7	0.5280	0,1720	3.07	6	3,209	2,791	1,15
0,8	0,5927	0,2073	2.86	7	3,744	3.256	1,15
0,9	0,6568	0,2432	2.70	8	4,279	3.721	1,15
1,0	0,7183	0.2817	2.55	9	4,833	4.167	1,16
1.2	0,8596	0.3604	2.38	10	5,434	4.566	1.19
1,4	0.9527	0,4475	2.13	11	6,089	4.911	1.24
1,6	1,0613	0,5387	1.97	12	6.783	5.217	1.30
1,8	1,1662	0,6338	1,84	13	7.397	5.603	1.32
2,0	1,2701	0,7299	1,74	14	7.860	6.140	1.28
2,2	1,3729	0,8271	1,66	15	7,958	7,042	1,13
2,4	1,4724	0,9266	1,59	16	8,000	8,000	1.00

Les coefficients de partage de l'acide propionique entre l'eau et le toluène dans le domaine des très faibles concentrations ont été déterminés en 1929 par Smith et White (4) aussi à 25°. Ces auteurs ont obtenu 6 chiffres, mais ils expriment les concentrations en unités conventionnelles; pour réduire ces unités en molécules grammes par litre il faut multiplier toutes les concentrations par 0,0008. Ainsi nous avons obtenu par calcul les résultats consignés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

$C_1 + C_2$	C_1	C_2	$\frac{C_1}{C_2}$	k
0,0159	0,01511	0,000816	18,50	—
0,0440	0.04097	0.003056	13.31	—
0,1136	0,1017	0,0119	8,60	—
0,1968	0,1688	0,0280	6.02	6,03
0,2977	0,2488	0.0489	5.09	5.12
0,4880	0,3817	0,1063	3,59	3,72

La dernière colonne de ce tableau contient les coefficients de partage k interpolés suivant notre courbe et, comme on le voit, ils se trouvent en assez bon accord avec les données des auteurs cités ci-dessus.

L'établissement des valeurs exactes des coefficients de partage des acides gras saturés monobasiques entre l'eau et le toluène dans un très large domaine de concentrations a été nécessaire pour l'étude comparée du déplacement de ces acides par différents ions dissous, étude qui fera objet d'une autre publication.

(Taschkent, Laboratoire de chimie physique de l'Université de l'Asie moyenne.)

(4) H. W. SMITH et T. A. WHITE, *Journ. of phys. Chemistry*, 1929, t. **33**, p. 1953 et LANDOLT-BÖRNSTEIN ROTH-SCHEEL, *Phys. chem. Tabellen*, 5-te Aufl. 2-ter Ergänzungsband, 1931, t. 1, p. 467.

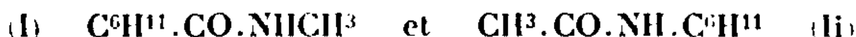
N° 92. — Sur la transposition de Beckmann de la cyclohexyl-méthyl-cétoxime;

par I. MANTA et G. PAMFIL.

(15.4.1932.)

Ayant entre les mains la cyclohexyl-méthyl-cétone nous avons pensé qu'il était intéressant de rechercher si l'oxime correspondante donne par la transposition de Beckmann les deux amides théoriquement possibles.

En effet, d'après Hantzsch on peut aboutir par transposition à un mélange des deux amides :



(I) $C^6H^{11}.CO.NHCH^3$ et $CH^3.CO.NH.C^6H^{11}$ (II)

D'autre part il est admis après les travaux de Hantzsch (1) et ceux de Blaise et Guérin (2) que pour les cétoximes dont l'un des alcoyles est constitué par le méthyle, la transposition conduit surtout à une acétamide substituée.

On attribue au radical méthyle la plus grande influence, entre tous les groupes alcoyles, sur l'oxhydryle de la cétoxime et de ce fait l'oxime de configuration *anti* $CH^3.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.C^nH^{2n+1}$ aurait une plus grande stabilité que l'autre oxime de forme *syn*.

Dans notre cas l'expérience nous montre que la transposition de Beckmann effectuée avec Cl^5P, ou le chlorure de benzène sulfonyle conduit exclusivement à l'acétamide substituée et que dans ce fait la cyclohexyl-méthyl cétoxime se comporte exactement comme l'oxime de la *n*-hexyl-méthylcétone (Hantzsch, *loc. cit.*). Cette réaction pourrait être expliquée par le fait que la cyclohexylméthylcétoxime est constituée par la forme stéréoisomère *anti* ou que la transposition, dans les conditions où elle est exécutée, s'effectue dans un seul des sens qu'on peut prévoir

Partie expérimentale.

La cyclohexylméthylcétone a été préparée par l'oxydation à l'acide chromique du carbinol correspondant et a été purifiée en passant par la semicarbazone (3).

La cétoxime de cette cétone a été aussi obtenue par Godchot et Cauquil. On l'obtient avec de bons rendements en chauffant 21 g. de cétone mise en solution dans 200 cm^3 d'alcool avec 11,6 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 16,5 g. de carbonate de baryum. On chauffe à l'ébullition 8 heures, on filtre et on réduit à un tiers la solution primitive. La solution refroidie dans la glace laisse déposer l'oxime. On lave avec de l'eau pour éliminer toute trace de chlo-

(1) Hantzsch, *D. ch. G.*, t. **24**, p. 4024.
(2) Blaise et Guérin, *Bull. Soc. chim.* [3], t. **29**, p. 1211.
(3) Godchot et Cauquil, *C. R.*, t. **186**, p. 375-77.

rure de baryum. On recristallise dans l'alcool aqueux. Cristaux blancs, fusibles à 64°-64°,5.

Le dérivé benzoylé de l'oxime est préparé par l'action du chlorure de benzoyle sur l'oxime mise en solution dans de la pyridine. Après quelques heures on ajoute de l'acide sulfurique dilué et de l'éther. On agite, on sépare la couche éthérée qui séchée sur le sulfate de sodium anhydre, laisse, par évaporation, déposer l'ester. On recristallise dans l'éther de pétrole. Cristaux blancs, fondant à 68-69°. Saponifié par la potasse alcoolique, ils donnent le benzoate de potassium et l'oxime.

Analyse. — Subst., 0,1647 ; N, 8,2 cm^3 à 16° sous 729,5 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,54. — Calculé pour $C^{15}H^{19}NO^2$: N 0/0, 5,71.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxime. — La cyclohexyl-méthyl-cétoxime, mise en solution dans l'éther anhydre, donne avec l'acide chlorhydrique gazeux sec, un précipité blanc. On lave ce précipité avec de l'éther anhydre, on sèche sous vide. Le produit fond à 115-116°. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool. L'analyse montre qu'on a affaire à une association de deux molécules : oxime et acide chlorhydrique.

Dosage du chlore. — Subst., 0,1776 g. ; $NO^3Ag\,n/10$ 10,1 cm^3 (méthode de Charpentier-Volhard). — Trouvé : Cl 0/0 : 20,17. — Calculé pour $C^8H^{15}NO.ClH$: Cl 0/0, 19,97.

La transposition de Beckmann a été obtenue par l'influence de deux réactifs : le chlorure de benzènesulfonyle et le pentachlorure de phosphore.

1° Avec $C^6H^5.SO^2Cl$. On prendra 5 g. d'oxime mise en solution dans 25 g. de pyridine pure et on ajoute à froid lentement 5,7 g. de chlorure de benzènesulfonyle. Tout est laissé quelques heures à la température ordinaire. On ajoute de l'acide sulfurique dilué et de l'éther et on agite. De la couche éthérée, séchée sur sulfate de sodium, on obtient par évaporation de l'éther une masse blanche. On saponifie la masse obtenue antérieurement par la potasse alcoolique en chauffant 12 heures. L'appareil est monté de telle sorte que les vapeurs de méthylamine, dans le cas où il s'en formerait, puissent être captées dans de l'acide chlorhydrique. On n'obtient pas de résidu après l'évaporation de ClH à sec. Ceci démontre qu'il n'y a pas eu de dégagement de méthylamine.

Dans le ballon on ajoute de l'eau et on distille à la vapeur d'eau. La solution qui reste et qui renferme les sels alcalins des acides est évaporée : dans le résidu on ne peut mettre en évidence que l'acide acétique. Ce fait nous montre que le produit de la transposition est constitué par l'acétamide substituée.

En effet, en cristallisant le corps obtenu par transposition dans l'éther de pétrole nous obtenons un produit blanc fondant à 104-105°, constante qui concorde avec celle donnée par Bayer (4) pour la cyclohexyl-acétamide.

Analyse. — Subst., 0,1427 g., N 12,5 cm^3, à 16° sous 732 mm.— Trouvé : N 0/0, 9,78.— Calculé pour $C^8H^{15}NO$: N 0/0, 9,92.

(4) BAYER, *Ann.*, t. 278, p. 104.

2° Pour avoir des résultats comparables il était nécessaire de reproduire la transposition aussi par le procédé au pentachlorure de phosphore, réactif qui a été le plus généralement employé pour provoquer la transposition de Beckmann.

A 5 g. d'oxime dissoute dans 30 cm³ d'éther anhydre on ajoute le pentachlorure de phosphore, en refroidissant la solution, par petites portions, et jusqu'à concurrence de 10 g. de chlorure. On chauffe au bain-marie une 1/2 heure, laisse refroidir, décante la couche éthérée et la verse dans l'eau par petites portions. La couche éthérée est séparée lorsque toute réaction a cessé, puis lavée au bicarbonate de sodium et séchée sur le sulfate de sodium anhydre, après quoi on chasse le solvant et obtient une masse qui est traitée comme antérieurement. Les résultats sont les mêmes. Ces faits nous autorisent à dire que la transposition produit exclusivement la cyclohexyl-méthyl-acétamide.

(Institut de Pharmacie, Cluj, Roumanie.)

N° 93. — Sur l'oxydation catalytique du toluène ; par G. CHARLOT.

(18.4.1932.)

L'oxydation catalytique du toluène est étudiée par une méthode dont le principe consiste à comparer les taux d'oxygène consommé, de gaz carbonique formé et d'azote restant dans les gaz de la réaction.

On utilise cette méthode pour suivre quantitativement l'influence de différents facteurs de la réaction : durée de contact, concentration et nature chimique des oxydes catalyseurs.

L'oxydation catalytique des carbures à basse température par l'oxygène, avec le concours d'un catalyseur a été étudiée depuis une trentaine d'années.

Sabatier et Mailhe (1) notamment ont montré que cette réaction peut donner à la fois des produits d'oxydation totale et des produits d'oxydation partielle.

Woog (2) reconnut un peu plus tard que dans le cas du toluène il se produit de l'acide benzoïque et du benzaldéhyde en même temps que du gaz carbonique et de l'eau.

Depuis lors de nombreux auteurs ont repris l'étude de cette réaction dans le but de définir les conditions les plus favorables à la formation des produits d'oxydation partielle, sujet qui est loin d'être épuisé et qu'on se propose d'examiner ici de nouveau, à l'aide d'une méthode particulière.

(1) SABATIER et MAILHE, *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 1394.
(2) WOOG, *C. R.*, 1907, t. **145** p. 124.

I. *Etude de la réaction par dosage des produits formés.*

Pour établir le bilan de cette réaction, on a généralement procédé jusqu'ici par analyse de ses produits liquides et gazeux. J'ai suivi moi-même cette méthode en apportant un soin particulier au préchauffage, à l'évacuation de la chaleur dégagée, etc. Malgré ces précautions je me suis heurté à plusieurs difficultés.

Il est nécessaire, en effet, pour doser les produits condensés de la réaction que ceux-ci soient formés en quantités suffisamment importantes, ce qui conduit, soit à prolonger l'expérience pendant des heures, soit à accroître le débit et la masse du catalyseur employé. Dans le premier cas, le résultat obtenu n'est qu'une moyenne. Dans le second cas, la quantité de chaleur dégagée par la réaction n'est plus évacuée assez rapidement et l'expérience, faussée par des surchauffes locales, devient sans valeur.

Par ce procédé, il est très difficile de doser les produits quand le taux de transformation est petit.

Enfin, les dosages sont longs et on ne peut multiplier les mesures, comme il serait désirable de le faire dans un cas comme celui-ci où tant de facteurs s'enchevêtrent qu'il est nécessaire d'accumuler rapidement un grand nombre de mesures pour déterminer l'influence particulière de chacun d'eux.

II. *Autre méthode d'étude de la réaction.*

J'ai pensé alors à utiliser une méthode indirecte qui m'a donné de meilleurs résultats (3). Elle consiste, en principe, à doser dans les gaz sortants le gaz carbonique, l'oxygène restant, le résidu mesuré étant constitué par l'azote, qui a traversé le tube catalyseur sans changement. De là, on peut déduire par un calcul simple le volume d'oxygène disparu en oxydation partielle; connaissant la quantité d'azote résiduaire, nous avons un terme de comparaison avec le gaz introduit dans l'appareil, d'où l'on peut déduire les pourcentages d'oxydation totale et d'oxydation partielle.

Description de l'appareil. — L'appareil utilisé, représenté sur la figure 1, comporte d'une part un dispositif de mélange :

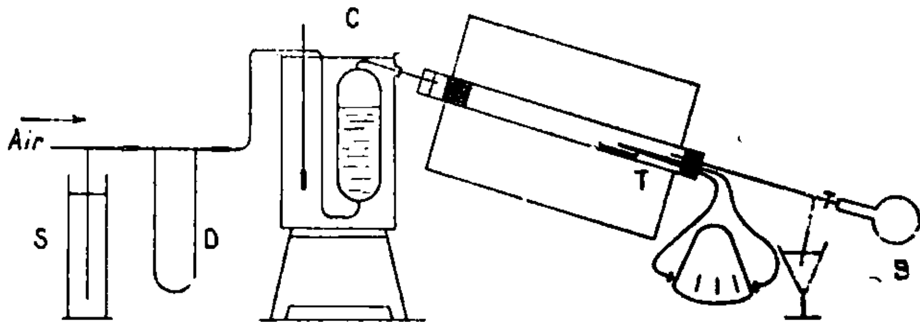


Fig. 1

(3) Charlot, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 374.

Un petit compresseur réglable pour injecter l'air à des débits variables de quelques cm³-minute à 1.000 cm³-minute ;

Une soupape S pour maintenir la constance du débit ;

Un débitomètre D ;

Vient ensuite un carburateur C où l'air barbote dans le toluène, maintenu à température constante par un thermostat.

Le mélange gazeux passe alors dans le tube de catalyse constitué par un tube de silice de 30 centimètres de long et 20 millimètres de diamètre. Il est chauffé électriquement. Une toile de cuivre est placée à l'entrée du tube afin d'empêcher un retour de flamme éventuel.

Le catalyseur est placé, soit dans une nacelle de porcelaine, soit sur un support de ponce, d'amiante ou de toute autre matière.

Un couple thermo-électrique T, protégé par une gaine de silice, vient prendre la température à proximité du catalyseur.

Le tube à dégagement est disposé en T ; à l'une de ses branches, on peut adapter le ballon B pour la prise de gaz, l'autre branche plonge dans l'eau et sert à vérifier qu'aucune dépression ne se produit dans l'appareil pendant la prise des gaz.

Moyennant un étalonnage, que nous ne décrirons pas pour éviter d'allonger cette description, on peut avec cet appareil constituer des mélanges d'air et de toluène, à des titres connus à moins de 1 0/0 près.

Exécution d'une mesure. — L'appareil étant en régime, un échantillon des gaz catalysés est recueilli dans le ballon de 30 cm³, préalablement vidé à la trompe à eau. Ils sont ensuite portés sur la cuve à mercure et analysés par les méthodes connues.

Quelques précautions sont à observer cependant : 1° Les gaz à analyser sont d'abord saturés d'humidité à 15°, de manière à fixer la tension partielle de la vapeur d'eau à déduire comme correction ;

2° Les tensions de vapeur des produits de la réaction sont négligeables, sauf en ce qui concerne le toluène ; la même précaution que pour la vapeur d'eau est prise et la correction peut être ainsi effectuée.

Calcul des taux d'oxydation partielle et d'oxydation totale. — Le tableau I et les graphiques correspondants I et II montrent comment sont calculés les taux d'oxydation à partir des mesures analytiques précédentes.

TABLEAU I.

Catalyseur : Cr^2O^3.
Surface du catalyseur : 6 cm², épaisseur 8 m/m.
Débit gazeux : 50 cm³ d'air par minute.
Concentration : 1000 mg. par litre d'air.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
230°	21,75	21,75	17,35	0	4,40	0	200	0	200	10	0	5	5	.0	4,5
265°	22,00	22,00	18,00	0	4,00	0	175	0	175	35	0	17,5	17,5	10	16
310°	21,70	21,20	19,65	0,50	1,55	21	62	26	88	122	13	61	74	1,3	55
360°	19,50	17,50	16,50	2,00	1,00	96	48	123	171	39	60	19,5	79,5	6,0	18
410°	20,45	17,25	17,10	3,20	0,15	148	7	190	197	13	90	6,5	96,5	9,0	6
Air	22,90	22,90	18,10	0	4,80	0	209	0	209						

Dans la première colonne figurent les températures;

Dans la deuxième, le volume de gaz mesuré, dont on a retranché le volume occupé par la vapeur d'eau;

La troisième colonne indique le volume observé après absorption du gaz carbonique.

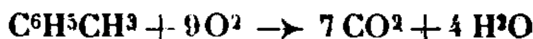
Le volume de l'azote est noté dans la colonne 4.

Dans la colonne 5, est le volume de gaz carbonique, obtenu en retranchant (3) de (2).

Dans la colonne 6, le volume d'oxygène restant. Résultata de (4) retranchés de (3).

Ensuite, on rapporte ces deux derniers volumes à 1.000 cm³ d'air entrant dans l'appareil, c'est-à-dire à 790 cm³ d'azote. Ces résultats figurent dans la colonne 7 pour le gaz carbonique, et dans la colonne 8 eu ce qui concerne l'oxygène restant.

Dans la colonne 9 figure le volume d'oxygène qui a été nécessaire pour produire la quantité de gaz carbonique trouvée. On l'obtient en multipliant par 9/7 les résultats de la colonne 7, d'après la réaction :



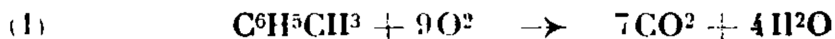
$$C^6H^5CH^3 + 9O^2 \longrightarrow 7CO^2 + 4H^2O$$

Dans la oolonne 10 est inscrite la somme des volumes de l'oxygène employé en combustion totale et de l'oxygène restant. En retranchant ces résultats de 210 cm³, volume d'oxygène par litre d'air, on obtient les résultats de la colonne 11, volumes d'oxygène disparus dans la combustion partielle, par litre d'air.

Les colonnes 12 et 13 donnent les pourcentages d'oxygène disparu en combustion totale et en combustion partielle. La colonne 14 indique la somme des deux.

Sur le graphique I les températures sont portées en abscisses, les pourcentages d'oxygène utilisé, en ordonnées. La combustion totale y est figurée en trait plein, la combustion partielle en pointillé.

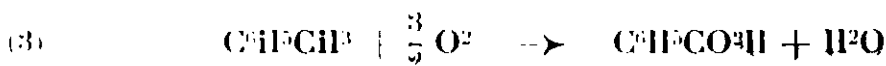
Courbes de rendement. — Les proportions d'oxygène consommé dans la combustion partielle ou dans la combustion totale donnent bien une idée exacte de l'activité du catalyseur, mais pour connaître les proportions de toluène totalement brûlé ou partiellement oxydé, il faut compléter le oalcul, en s'appuyant soit sur la réaction (2), soit sur la réaction (3) :



(1) $$C^6H^5CH^3 + 9O^2 \longrightarrow 7CO^2 + 4H^2O$$



(2) $$C^6H^5CH^3 + O^2 \longrightarrow C^6H^5CHO + H^2O$$

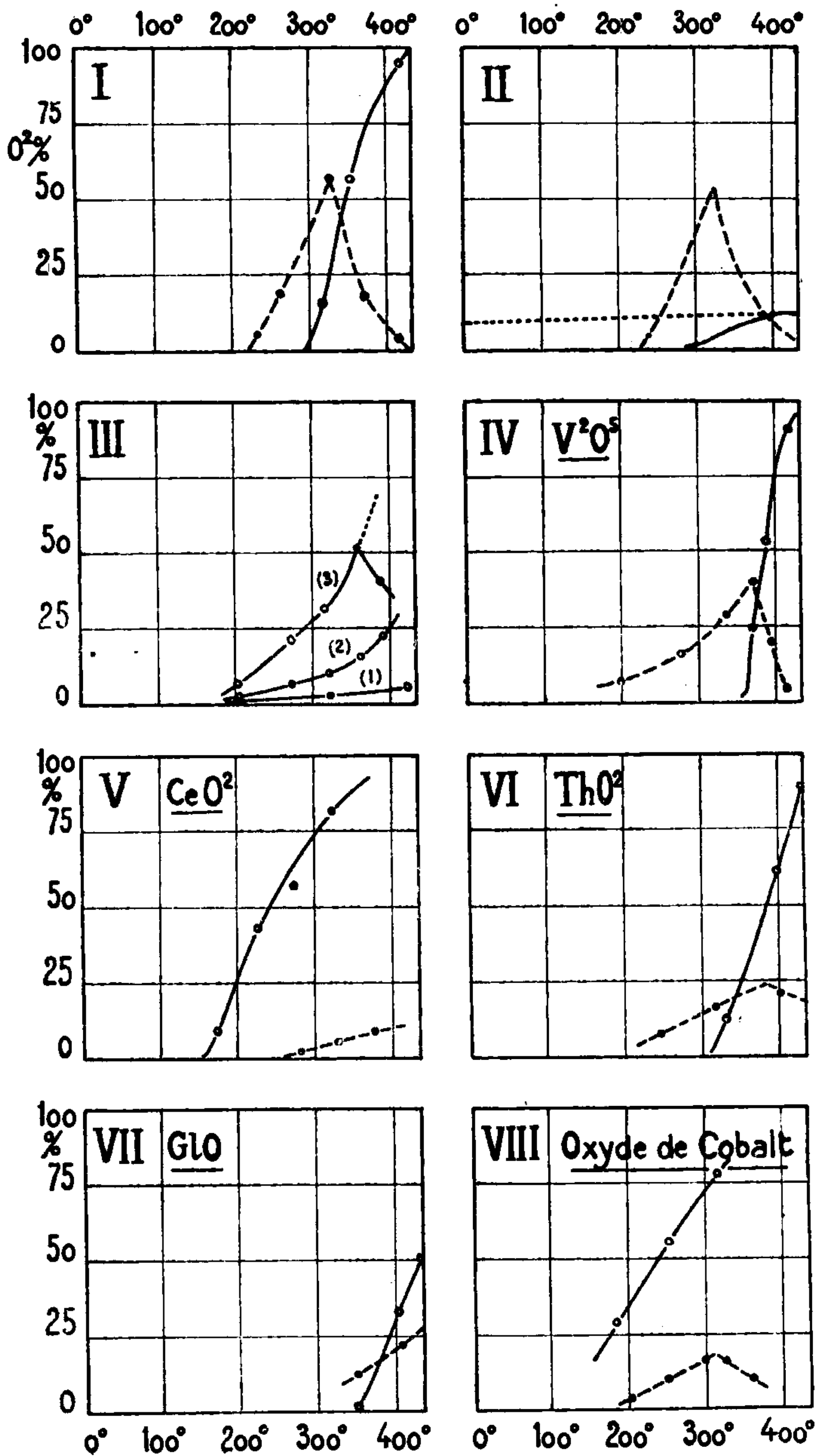


(3) $$C^6H^5CH^3 + \frac{3}{2}O^2 \longrightarrow C^6H^5CO^2H + H^2O$$

On voit ici que l'oxydation totale (1) consomme 9 fois plus d'oxygène pour brûler une molécule de toluène que pour l'oxyder en benzaldéhyde (2).

Les pourcentages de toluène transformé sont portés dans le tableau I, dans la colonne 15 pour l'oxydation totale et dans la colonne 16 pour l'oxydation partielle calculée en benzaldéhyde.

Dans tous nos essais, la concentration du toluène a été fixée à 1.000 mg. par litre d'air. Dans ces conditions, on voit que la con-


I
II
III
IV
V²O⁵
V
CeO²
VI
ThO²
VII
GlO
VIII
Oxyde de Cobalt
O²%
%
(1)
(2)
(3)
0
25
50
75
100
0°
100°
200°
300°
400°

sommation de tout l'oxygène présent d'après la réaction (1) correspond à 10 0/0 du toluène brûlé et d'après la réaction (2) à 90 0/0 du toluène oxydé en benzaldéhyde.

Le graphique II est construit en portant en abscisses les températures et en ordonnées les pourcentages de toluène oxydé totalement (trait plein), ou partiellement (trait pointillé). L'oxydation totale est limitée à 10 0/0 du toluène.

Avantages de la méthode. — Cette méthode a plusieurs avantages : d'une part on peut suivre l'état de la réaction à tout instant. En effet, la prise des gaz à analyser se fait en un temps très court, de l'ordre d'une demi-minute, durée pendant laquelle aucun des facteurs de la réaction n'a le temps de changer.

La méthode est rapide et permet d'accumuler en peu de temps un grand nombre de résultats.

Enfin, elle est sensible à de faibles taux de transformation. Ainsi, la disparition de $0^{cm^3},30$ d'oxygène est aisément mise en évidence. Or, cette quantité correspond environ à l'oxydation de 4 mg. de toluène.

Les résultats obtenus sont exacts à 2,5 0/0 environ.

C'est par cette méthode qu'on a déterminé l'influence des différents facteurs de l'oxydation catalytique du toluène dont les résultats sont exposés dans ce qui suit.

Quant à la nature et à la proportion des divers produits de l'oxydation partielle, la méthode ne permet pas de les définir; c'est une questiou à étudier par d'autres moyens.

Etude des différents facteurs de l'oxydation catalytique du toluène.

A. — *Influence de la durée de contact.*

L'influence de la durée de contact a été étudiée sur divers catalyseurs qui, d'après quelques essais préalables, se prêtaient plus facilement à cette étude : MoO^3, WO^3, ThO^2, Cr^2O^3.

On a fait varier la durée de contact de deux façons différentes : 1° en agissant sur le débit gazeux ; 2° en augmentant la surface du catalyseur ; dans ce but, deux ou trois nacelles identiques ont été placées en série dans le tube catalyseur.

J'ai complété ces mesures par des déterminations en tube fermé, ce qui revient à augmenter la durée de contact autant qu'on le désire. Dans tous les cas les résultats sont concordants.

Sur le graphique III, on voit en ce qui concerne l'acide molybdique, l'influence de la variation de débit sur l'oxydation partielle. Les courbes (1), (2) et (3) sont relatives à des débits de 1.000 cm^3, 200 cm^3 et 50 cm^3 à la minute. Il apparaît que les produits formés sont en quantité sensiblement proportionnelle aux durées de contact.

Dans la courbe (3), un maximum est déterminé par l'intervention de l'oxydation totale, qui consomme l'oxygène aux dépens de l'oxydation partielle.

Une étude complète de l'influence de la durée de contact nous a montré que la proportionnalité des quantités de produits formés

aux durées de contact n'est exacte qu'en première approximation.

En ce qui concerne les variations de l'étendue du catalyseur j'ai constaté que toutes les parties n'agissent pas également. C'est ainsi que si l'on place à la suite les unes des autres trois nacelles identiques renfermant un catalyseur, sous un débit donné la première nacelle rencontrée par le gaz catalyse énergiquement la réaction, la deuxième beaucoup moins, la troisième pas du tout.

Mais si nous augmentons le débit peu à peu, toutes les parties du catalyseur entrent en activité.

Le même phénomène peut être observé sur le contenu même d'une seule nacelle.

Si l'on opère en tube fermé on amplifie considérablement la durée de contact et l'on aperçoit alors des phénomènes qui n'étaient pas décelables sous les débits ordinairement employés. C'est ainsi que l'on a constaté que les courbes d'oxydation sont asymptotiques à l'axe des températures et que l'oxygène est consommé totalement en combustion partielle quand on se place à une température convenable.

En résumé, les quantités de produits d'oxydation partielle et d'oxydation totale du toluène varient comme la durée de contact en première approximation et entre certaines limites.

Parmi les causes perturbatrices de cette loi, signalons : la diminution de la concentration de l'un des corps réagissant, la disparition de l'oxygène absorbé par l'oxydation totale aux dépens de l'oxydation partielle, qui passe alors par un maximum ; la forme de la surface apparente du catalyseur.

En conséquence, connaissant la courbe caractéristique d'un catalyseur on peut prévoir un certain nombre des modifications qu'elle peut subir.

Remarque. — L'augmentation du débit n'influe donc pas sensiblement sur la quantité absolue de produits formés dans un temps donné, à une température donnée.

B. — *Influence de la concentration du toluène.*

Les essais ont été effectués sur différents catalyseurs, aux concentrations suivantes : 2.000 mg., 1.000 mg. et 100 mg. par litre d'air.

Pour toutes les concentrations de toluène inférieures à 1.000 mg. par litre d'air, le pourcentage d'oxydation partielle ne peut dépasser uue certaine limite fixée par le manque de toluène. L'expérience montre que ce palier est légèrement supérieur à celui qui peut être calculé d'après la réaction (3) ; sans doute, dans ces conditions particulières, se fait-il de petites quantités d'autres produits.

Au-dessus de 1.000 mg. de toluène par litre d'air, la concentration parait sans influence notable sur les réactions d'oxydation.

C. — *Influence de la nature chimique du catalyseur.*

Tous les oxydes essayés, sauf B^2O^3, au-dessous de 450°, ont catalysé à la fois les réactions d'oxydation totale et d'oxydation partielle.

Le tube de silice, la nacelle de porcelaine commencent à intervenir à partir de 450°. La ponce donne à 400° déjà 7 0/0 d'oxydation totale.

Les graphiques 4 à 8 résument quelques-uns des résultats obtenus dans les conditions suivantes : débit de l'air 50 cm^3 / minute; surface du catalyseur 6 cm^2; épaisseur du catalyseur 8 m/m; concentration du toluène 1.000 mg. par litre d'air.

En général, les oxydes ont été préparés par voie humide, puis calcinés à 450°.

Dans ces conditions, la courbe d'oxydation totale a toujours la même allure générale : une partie asymptotique à l'axe des températures, puis une montée rapide et, enfin, un ralentissement marqué, aux faibles concentrations en oxygène. La courbe rejoint asymptotiquement l'axe des 100 0/0.

La courbe d'oxydation partielle a, en général, une allure différente; elle monte plus lentement au début et très rapidement ensuite. Elle présente un maximum, déterminé seulement par le manque d'oxygène, consommé par la combustion totale.

Les deux courbes sont d'ailleurs placées indifféremment l'une par rapport à l'autre.

Parmi les oxydes essayés, V^2O^5, WO^3 sont les plus actifs au point de vue de l'oxydation partielle.

Al^2O^3, Cr^2O^3 sont aussi très actifs, mais semblent donner d'autres produits d'oxydation partielle.

NiO, ThO^2 sont assez favorables à l'oxydation ménagée.

Le plus grand nombre, TiO^2, SiO^2, Sb^2O^3, CdO, ZnO, GIO, Nd^2O^3, Sm^2O^3, Nb^2O^5, Ta^2O^5, Fe^2O^3, les oxydes d'uranium, de cuivre, de manganèse, etc... donnent en même temps que des taux appréciables d'oxydation partielle, une oxydation totale importante.

Pour d'autres, tels que PbO, SnO^2, Tl^2O^3, La^2O^3, Y^2O^3 le taux d'oxydation partielle est très faible.

Enfin, quelques oxydes, tels que ceux de cérium et de cobalt, sont très actifs pour l'oxydation totale à des températures peu élevées.

Je me propose de compléter cette étude en déterminant l'influence d'autres facteurs tels que la concentration de l'oxygène, l'état du catalyseur, ainsi que l'activité des mélanges d'oxydes.

L'étude de ces différents facteurs ainsi complétée fixerait les meilleures conditions d'une préparation des produits les plus intéressants de l'oxydation partielle, benzaldéhyde et acide benzoïque.

(Laboratoire de Chimie générale de l'Ecole de Physique et Chimie.)

N° 94. — Action des sels de manganèse dans les titrages acidimétriques en présence de méthylorange; par A. PERRET et A. M. KRAWCZYNSKI.

(21.4.1932.)

La vitesse d'oxydation de l'hydroxyde de manganèse est suffisamment grande pour qu'au point de chute de la goutte de soude caustique il se forme dans les conditions ordinaires d'agitation, assez

d'acide manganeux pour détruire le méthylorange longtemps avant l'obtention du point neutre. Un certain nombre d'inhibiteurs permettent de réduire l'intensité de cette oxydation, mais parmi ceux-ci l'hydroquinone est le plus favorable et peut l'empêcher totalement.

L'application de la méthode acidimétrique (1) au dosage de l'hexaméthylènetétramine donne des résultats corrects même en présence de sels métalliques à condition que ces derniers ne modifient pas par leur hydrolyse les propriétés ioniques de la solution au voisinage du point neutre. Les sels d'acides forts des éléments alcalins et alcalinoterreux n'amènent en général aucune perturbation, surtout quand on a soin d'employer un indicateur virant pour un p_H assez petit, comme c'est le cas lors de l'emploi du méthylorange. Les sels de manganèse bivalent ont des propriétés sensiblement identiques à celles des alcalinoterreux comme le montrent les tables de Kohlrausch-Holborn, la neutralité de leurs solutions vis-à-vis des indicateurs colorés et leur indifférence vis-à-vis du mélange iodure-iodate.

On pouvait espérer pouvoir doser l'acidité libre dans leurs solutions en employant du méthylorange sans constater d'anomalie particulière. Pratiquement nous avons observé régulièrement une destruction rapide de l'indicateur dont la couleur disparaissait intégralement fort longtemps avant d'avoir atteint le point neutre. C'est une propriété générale apparaissant d'une façon tout à fait indépendante de la présence de l'hexaméthylènetétramine.

Les résultats réunis sous forme de tableau ont été obtenus dans les conditions suivantes : on prélève un certain volume d'un acide fort de titre connu, on ajoute d'une part une goutte d'indicateur de concentration ordinaire et d'autre part 0,2 g. $Cl^2Mn.4H^2O$ et complète à 100 cm³ avec de l'eau distillée. Le titrage est effectué alors par de la soude caustique *n*/5 en agitant vivement le mélange.

ClH (0,902 *n*)........	Décoloration complète après avoir ajouté 3,5 cm³ HONa *n*/5 au lieu de 48,5 cm³ nécessaires à la neutralisation.
SO^4H^2 (0,9452 *n*).....	Décoloration complète après avoir ajouté 2,5 cm³ HONa *n*/5 au lieu de 47,26 cm³.
ClO^4H (1,0810 *n*).....	Décoloration après avoir ajouté 1,05 cm³ au lieu de 50,37 cm³ HONa *n*/5.
NO^3H (0,8024 *n*).....	Décoloration après avoir ajouté 0,5 cm³ au lieu de 40,12 cm³ HONa *n*/5.

La destruction de la matière colorante dépend dans une mesure très étroite de la quantité de manganèse présente dans la solution et assez faiblement de la concentration de l'acide. Cette dépendance est résumée dans les tableaux suivants exprimant le nombre de cm³ d'alcali provoquant la destruction de l'indicateur en même temps que les 0/0 de neutralisation correspondants.

(1) Base, *Pharm. Zeit.*, 1907, t. **52**, p. 851 ; E. Oliveri-Mandala et G. Riccardi, *Annali chim. Applicata*, 1927, t. **17**, p. 487.

SO^4H^2 : 20 cm³ SO^4H^2 *n*/10+80 cm³ H^2O+1 goutte de méthylorange.
Concentration de l'acide env. *n*/50.

Poids de $Cl^2Mn.4H^2O$	Vol. HONa *n*/5	0/0
0,229 g.	0,4 cm³	4
0,114	0,4	4
0,050	0,8	8
0,029	1,25	12,5
0,014	2,6	26,0

Tandis que pour le même acide à la concentration *n*/10 il a été obtenu :

Poids de $Cl^2Mn.4H^2O$	Vol. HONa *n*/5	0/0
0,043 g.	2,86 cm³	6,4
0,0216	2,98	6,7
0,0108	13,23	29,6
0,0054	18,74	32,0

D'autre part dans le cas d'emploi d'une quantité d'acide sulfurique équivalent à 44,6 cm³ HONa *n*/5 de concentrations *n*/5, *n*/10 et *n*/20, la destruction de l'indicateur s'est trouvée complète pour les 0/0 de neutralisation égaux respectivement à 2,9; 3,0 et 2,8, donc sensiblement indépendants de la concentration de l'acide en présence d'une quantité de $Cl^2Mn.4H^2O$ égale à 0,2 g.

Par contre la concentration de la soude caustique comme le montrent les résultats suivants, est un des facteurs prépondérants dont dépend la décoloration.

Solution SO^4H^2 formée par 20 cm³ *n*/1 (*f*=0,8026)+80 cm³ H^2O + une goutte de méthylorange + 0,2 g. $Cl^2Mn.4H^2O$.

Concentration	Volume correspond.	0/0 de
n/5	2,6 *n*/5	2,9
n/10	6,0 *n*/5	6,79
n/20	15,42 *n*/5	27,3

Le taux de neutralisation partielle correspondant à la décoloration augmente quand la concentration de l'alcali diminue.

D'autre part, l'intensité de l'agitation exerce un effet notable. Le recours à l'agitation mécanique a pour conséquence de doubler et tripler même le taux de neutralisation partielle nécessaire à amener la décoloration.

Les résultats précédents rendaient nécessaire l'examen de l'influence de l'oxygène dissous dans la solution. Par ébullition vive sous vide et remplissages successifs avec de l'hydrogène pur on a observé une augmentation croissante du taux de neutralisation partielle coïncidant avec la décoloration.

Le titrage est effectué avec de la soude caustique *n*/5 en atmosphère d'hydrogène sur des solutions exemptes d'air ayant la composition suivante : 10 cm³ SO^4H^2 *n*/1 + 90 cm³ H^2O + 0,2 g. $Cl^2Mn.4H^2O$ + 1 goutte de méthylorange.

1° Ebullition prolongée sous vide : décoloration se produisant pour une neutralisation partielle de 9 0/0.

2° Ebnllition prolongée sous vide, 5 remplissages avec hydrogène pur suivis d'élimination à la trompe. Décoloration se produisant à 12 0/0.

3° Ebullition plus prolongée sous vide suivie de 8 remplissages successifs par hydrogène. Décoloration se produisant à 36,1 0/0.

Bien que nous ayons apporté beaucoup de soin à cette élimination de l'air, nous ne sommes guère parvenus à dépasser cette limite qui est sans doute imposée par l'oxygène dissous dans la soude employée au titrage.

Le résultat cherché peut être considéré comme atteint, puisqu'on a observé une augmentation du taux de neutralisation partielle nécessaire à la décoloration.

Les facteurs déterminant l'apparition de cet effet sont donc d'une d'une part la présence d'oxygène et d'autre part la concentration de la soude.

Il est naturel d'interpréter cette destruction de méthylorange par une oxydation dont le mécanisme serait le suivant: au point de chute de la soude caustique il se forme de l'hydroxyde de manganèse dont la durée de vie, par suite de la vitesse de diffusion insuffisante de l'acide est telle qu'il se transforme partiellement en acide manganeux. Ce dernier dont le potentiel d'oxydation est fort élevé en solution acide est l'intermédiaire effectuant le transport de l'oxygène moléculaire sur l'accepteur formé par le colorant (2).

Effet des réducteurs. — Cette interprétation peut se justifier par les effets exercés sur cette décoloration, d'une part par l'eau oxygénée et d'autre part par une série de réducteurs. Ces essais ont été effectués avec des solutions présentant la composition type : 10 cm³ SO^4H^2 $n/1$, 90 cm³ H^2O, 0,2 g. $Cl^2Mn.4H^2O$ et une goutte de méthylorange. On peut espérer mettre en évidence d'une façon indirecte la présence d'acide manganeux en utilisant son action « catalasique » sur l'eau oxygénée. Nous avons vérifié au préalable que cette dernière n'apporte aucune perturbation dans le titrage acidimétrique. Par contre en présence de manganèse, l'action de l'eau oxygénée employée à raison de 5 cm³ à 3 0/0 se manifeste comme suit: la couleur rouge de l'indicateur persiste avec son intensité initiale jusqu'au taux de neutralisation partielle de 66 0/0, ensuite elle diminue graduellement mais est perceptible jusqu'au virage. L'action exercée par l'eau oxygénée est sans doute une réduction très rapide de l'acide manganeux, Dans ces mêmes conditions de titrage en recourant au pouvoir réducteur de l'iodure de potassium, on observe en présence de CCl^4 une libération graduelle de l'iode en même temps qu'une disparition de la couleur de l'indicateur pour un taux de neutralisation de 10 0/0.

En présence d'arsénite de sodium, la décoloration s'observe pour le taux de 17 0/0, tandis qu'en présence d'acide formique il ne s'élève qu'à 3 0/0 pour remonter vers 15 0/0 dans le cas du formol.

Par contre le fer bivalent employé sous la forme de sel de Mohr peut dans les conditions suivantes soustraire complètement l'indi-

(2) La présence de cobalt bien que son hydroxyde absorbe de l'oxygène ne produit pas un effet analogue.

cateur à l'oxydation. Il suffit d'ajouter de 2 à 10 mg. de sel de Mohr pour 100 cm^3 de solution et 10 mg. $Cl^2Mn.4H^2O$. Si on augmente la quantité de fer, le virage ne peut plus s'observer avec précision à cause de la coloration du sel ferrique tandis qu'en diminuant p. ex. à 1 mg., la décoloration se produit pour le taux de neutralisation partielle de 70 0/0.

Le glucose à la concentration de 0,5 0/0 n'amène ce taux qu'à la valeur de 6,5 0/0, la mannite à 3 0/0 et le phénol à 10 0/0. Les produits de substitution de ce dernier sont susceptibles d'exercer des effets protecteurs beaucoup plus intenses. Le pyrogallol donne lieu à la formation graduelle d'une coloration brune devenant la teinte dominante vers le taux de neutralisation partielle de 50 0/0. Cependant au moment du virage la solution présente la coloration jaune habituelle. Lors d'un dépassement d'une à deux gouttes de la soude, il réapparait une coloration brune qui est suivie ultérieurement d'un précipité d'hydroxyde.

Les aminophénols exercent une action très semblable, mais les colorations rouge brun ou rouge violacé de leurs produits d'oxydation empêchent l'observation du virage.

Parmi les diphénols (3), l'hydroquinone présente dans les conditions de ce titrage ses remarquables propriétés d'inhibiteur d'oxydation avec une netteté parfaite.

Dans les conditions ordinaires de titrage avec la soude $n/5$ pour 0,1 g. $Cl^2Mn.4H^2O$ dans 100 cm^3 de solution, il suffit de 2 mg. d'hydroquinone pour empêcher toute oxydation de l'indicateur, soit d'une concentration de 2.10^{-5} g./cm^3. Pour des valeurs mêmes notablement supérieures, le titrage s'effectue d'une façon tout à fait normale sans qu'il apparaisse de produits d'oxydation colorés. Cette valeur correspond à la limite inférieure car en opérant avec une concentration de 1.10^{-5} g./cm^3, la décoloration se produit lorsqu'on atteint le taux de neutralisation partielle de 75 0/0.

L'ensemble de ces observations établit le bien-fondé de l'hypothèse faite pour interpréter la décoloration de l'indicateur qui est sans aucun doute le résultat d'une oxydation catalytique. Il a lieu de rappeler ici que Lunge (4) signale déjà la destruction du méthylorange par l'action oxydante de l'acide nitreux, lors du titrage de l'acide sulfurique en présence de nitrites.

En résumé la présente étude permet de conclure que le cation manganèse peut jouer le rôle de catalyseur d'oxydation du méthylorange dans les titrages acidimétriques en se transformant d'une façon transitoire à l'état d'acide manganeux.

La présence de petites quantités de réducteurs dans la solution est susceptible de réduire son activité catalytique, mais c'est incon-

(3) Le titrage en présence de pyrocatéchine s'accompagne d'une coloration rouge brun pour passer lors de l'obtention du point neutre au vert foncé d'une façon tout à fait nette. Par contre en présence de résorcine même à la concentration de 0,5 0/0, on observe la disparition nette de la coloration de l'indicateur longtemps avant le point neutre et en s'en approchant apparait une teinte brune.

(4) Lunge, *Z. angew. Chem.*, 1903, p. 503.

testablement l'hydroquinone qui exerce l'effet inhibiteur le plus parfait. Sa présence en traces rend très facile le dosage de l'acide libre pouvant accompagner les sels de manganèse.

(Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 95. — Mécanisme chimique de la sulfatation des deux plaques de l'accumulateur au plomb ; par Ch. FÉRY.

(22.4.1932.)

Les seuls produits qui peuvent prendre naissance dans l'accumulateur au plomb sont :

1° à la négative :

Pb Spongieux.

SO^4Pb^2 Correspondant au sous oxyde Pb^2O.

SO^4Pb Correspondant à l'oxyde PbO.

2° à la positive :

Pb^2O^5, PbO^2 } Tous deux inattaquables par SO^4H^2.

Pb^2O^3, Pb^3O^4 } Transformés par SO^4H^2 en un mélange de PbO^2 et SO^4Pb.

PbO Transformé en SO^4Pb par l'électrolyte.

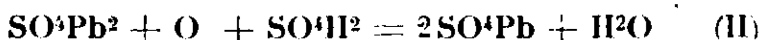
a) *Sulfatation de la négative.*

Pendant les périodes de repos, le plomb *spongieux* est lentement attaqué par l'électrolyte d'après la réaction :



$$2Pb + SO^4H^2 = SO^4Pb^2 + H^2 \qquad (I)$$

Superficiellement, le sulfate plombeux passe à l'état de sulfate plombique blanc par les traces de produits oxydants dégagés par la positive, ou par l'oxygène de l'air dissous dans l'électrolyte, suivant la réaction :



$$SO^4Pb^2 + O + SO^4H^2 = 2SO^4Pb + H^2O \qquad (II)$$

pendant que le centre des pastilles garde la couleur noire caractéristique du sel plombeux.

Pendant la décharge, ces réactions sont accélérées par suite des ions SO^4 reçus par cette plaque et qui donnent la réaction :



$$SO^4 + H^2O = SO^4H^2 + O \qquad (III)$$

Si les positives sont prépondérantes en poids, et si la décharge se poursuit après le crochet final ($1^v,80$ aux bornes de l'élément), la sulfatation peut être plus profonde et la réaction (II) peut se produire.

Il en est de même si, après décharge à 1,80 volt, l'accumulateur est abandonné au repos.

b) *Sulfatation de la positive.*

Pendant la période du repos, les négatives sont toujours le siège d'un dégagement lent d'hydrogène se produisant d'après la réac-

tion (I). Or, j'ai démontré (1) que le superoxyde noir électrolytique, qui constitue la matière positive chargée, est endothermique et facilement réduit par l'hydrogène en PbO^2 plus stable.

Il n'est donc pas étonnant que la surface de la positive, placée très près de la négative, siège de ce dégagement, soit transformée en oxyde puce PbO^2, comme la couleur des plaques le montre d'ailleurs.

Si à ce moment on fait débiter l'élément, c'est cette surface déjà réduite partiellement qui travaille le plus, et on conçoit qu'elle puisse atteindre le degré de réduction correspondant au minium.

Il y aura à ce moment attaque superficielle de la positive et la réaction suivante se produira :



$$Pb^3O^4 + 2SO^4H^2 = 2SO^4Pb + 2H^2O + PbO^2$$

peut être même : $$Pb^2O^3 + SO^4H^2 = SO^4Pb + PbO^2 + H^2O$$

Par suite du remplacement de l'oxygène par le radical SO^4, la porosité superficielle de la positive se trouve diminuée et, lors de la charge suivante, l'oxygène dégagé dans les couches profondes tend à décoller la couche superficielle pour se dégager (Levier gazeux, comme l'a si bien dénommé Picou).

De cette sulfatation superficielle des positives, résultent les chutes de matière active positive, qui constituent les boues (mélange de SO^4Pb et PbO^2) déposées au fond des bacs et qui sont la cause de la diminution lente avec le temps de la capacité des positives.

De leur côté, les négatives donnent lieu aussi à un abaissement de capacité par suite du fait qu'une partie du plomb spongieux s'est transformé en SO^4Pb, isolant et très peu soluble, et qui ne prend plus part aux réactions de charge et de décharge, tandis que le sulfate plombeux noir SO^4Pb^2 est conducteur et facilement réductible, ainsi que je l'ai démontré autrefois (2).

Ces deux défauts de l'accumulateur du plomb sont évités par un cloisonnement convenable empêchant les échanges gazeux entre les deux plaques, et s'opposant aussi à l'action de l'air sur les négatives (Accu Féry-Carbone) construit par la Société « Le Carbone » (3).

(1) Recherches sur le fonctionnement chimique de l'accumulateur au plomb (*Bull. Soc. chim.*, 1919, t. **25**, p. 223), et Théorie chimique et fonctionnement physique de l'accumulateur au plomb, *Revue Gén. de l'électricité*, 1917, t. **1**, p. 10 et *Bull. Soc. franç. des électriciens* (3), 1919, t. **8**, n° 77.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. **25**, p. 223.

(3) En plus de ses qualités de bonne conservation et de non sulfatation déjà signalées par M. Reynaud-Bonin (Sur la conservation des accumulateurs, *Revue Générale de l'Electricité*, 4 avril 1931, t. **29**, p. 531-535), la pratique a démontré à plusieurs Compagnies de Chemins de fer, que ce nouvel accu ne demande pas des additions d'eau distillée aussi fréquentes pour compenser l'évaporation, que les modèles ordinaires. Ce fait résulte de l'absence de sulfatation des plaques au repos qui ne donnent pas lieu à une dilution anormale de l'électrolyte et lui conserve ses propriétés hygrométriques.

N° 96. — Sur un dispositif simple, aspirateur des vapeurs corrosives ou inflammables au laboratoire

par M. Ch. O. GUILLAUMIN.

(22.4.1931.)

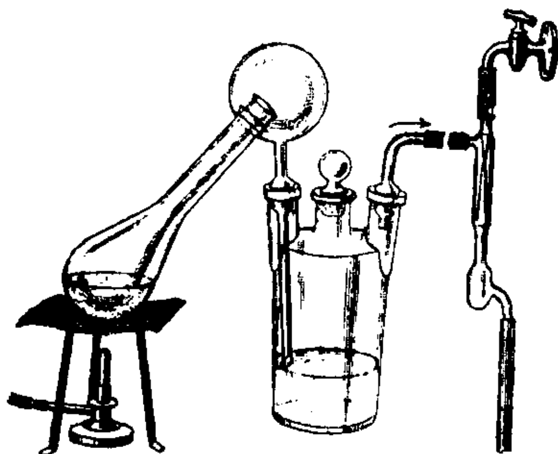
La protection des poumons du personnel de laboratoire, comme celle des instruments métalliques contre les vapeurs corrosives, constitue un problème qui est souvent difficile à résoudre, surtout lorsqu'on ne dispose pas d'un nombre suffisant de sorbonnes branchées sur des cheminées présentant une aspiration naturellement ou artificiellement efficace. Et ceci devient un sujet d'impérieuse nécessité lorsque des destructions de substances organiques à l'aide de mélanges acides, toujours employés en excès, obligent l'opérateur à envoyer dans l'atmosphère de grandes quantités de ces acides; mais le problème n'en est pas plus facilement résolu parce qu'à moins d'être spécialement construites et en admettant que leur tirage soit réel, bien peu de corps de cheminées résistent longtemps à cette action. Je me suis préoccupé de cette question depuis les années où, débutant dans la carrière, l'installation trop sommaire du laboratoire auquel je collaborais m'obligeait alors à respirer en atmosphère corrosive toutes les fois qu'une opération analytique m'amenait à volatiliser quelques gouttes d'acide nitrique ou sulfurique. J'ai bien connu, lors de sa publication, le dispositif de Bloor (1) constitué par la partie supérieure d'un exsiccateur de Hempel reliée à un flacon laveur et à une trompe ; mais même réservé aux opérations microanalytiques, les seules du reste prévues par son auteur, ce système s'est montré à l'usage d'une efficacité médiocre.

Après avoir cherché sans succès à combiner diverses formes de cloches reliées à des appareils d'aspiration, j'ai fini par adopter le dispositif suivant, beaucoup plus simple et qui malgré cela, m'a donné depuis près de trois ans toute satisfaction, en particulier dans la minéralisation du sang, des tissus, etc., sous l'action des mélanges nitro-perchloriques avec ou sans acide sulfurique. Cette technique dont le principe a été indiqué par Kahane et ses collaborateurs, a de nombreuses applications en biologie, mais offre par contre l'inconvénient d'être productrice de vapeurs hautement corrosives pour l'entourage ; j'ai pu grâce à ce système aspirateur réduire à néant cet inconvénient.

Ce dispositif, pour lequel le cliché ci-contre tient lieu d'explications détaillées, est constitué par un flacon de 2 ou 3 litres à 2 tubulures (2) ; l'une d'elles, par un raccord à l'émeri, est reliée à une trompe à eau *non métallique*, à ajutages un peu spéciaux ; l'autre tubulure porte un tube assez large, raccordé également à l'émeri, ne descendant qu'aux deux tiers du flacon et surmonté d'une partie sphérique dans laquelle on a ménagé une ouverture orientée à

(1) Bloor, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1921, t. 3, p. 451.
(2) Une fiole à vide conique ne rendrait pas les mêmes services.

45° sur l'horizontale. Cette ouverture porte un rebord intérieur qui empêche les condensations acides effectuées dans la sphère de retomber hors de l'appareil protecteur. Le flacon est rempli jusqu'au



premier tiers d'un liquide neutralisant qui, au début de son usage, ne couvre donc qu'à peine l'extrémité du tube pour ne pas fournir trop de résistance au courant d'air.

Pour l'usage on fait pénétrer dans la sphère l'extrémité du tube (ou du col s'il s'agit d'un ballon) ceux-ci étant remplis des substances à minéraliser et des mélanges acides. Le fond de ces récipients est posé sur une toile métallique chauffée par un dispositif quelconque sans qu'il soit nécessaire de les maintenir autrement, grâce au poids du flacon qui assure à l'ensemble une stabilité suffisante. Pendant l'opération, on règle la vitesse d'aspiration de la trompe d'après l'intensité du dégagement des vapeurs et l'on réussit toujours à éviter toute sortie des gaz vers l'extérieur, sauf au cas de petites déflagrations ; l'intervalle laissé entre le col de ballon et la calotte sphérique joue alors le rôle d'un dispositif de sûreté.

L'efficacité de cet aspirateur est assez puissante pour qu'avec un appareil de faibles dimensions, on ait pu effectuer de nombreuses destructions de sang, tissus, matières alimentaires, en présence de 50 cm³ de mélanges acides perchloriques sur une table de laboratoire sans que personne ne s'en trouve incommodé dans le voisinage immédiat. Sous l'action du courant d'air qui refroidit la sphère, une bonne partie des vapeurs se condense dans celle-ci et va se neutraliser à l'état liquide avec la solution du flacon; le reste en presque totalité est absorbé au cours du bouillonnement intense produit par l'air et il ne passe dans la trompe qu'une petite fraction qui, n'atteignant les tuyaux des canalisations d'évacuation que diluée dans une grande masse d'eau, n'a donc sur ces tuyaux qu'une action corrosive réduite à l'extrême.

Bien entendu, des dispositifs sont prévus pour s'adapter à des ballons plus considérables que celui indiqué sur le cliché, qui est un Kjeldahl de 100 cm³, mais il n'est pas recommandable de rechercher l'emploi de sphères largement ouvertes si l'on n'utilise que de petits ballons ou tubes. La protection est meilleure quand ils sont assez étroitement encapuchonnés. De plus un dispositif existe dans

lequel la sphère est traversée par un tube effilé surmonté d'un petit entonnoir permettant d'effectuer des additions ultérieures de liquides dans le ballon sans rien déranger du système; ceci s'applique particulièrement aux opérations toxicologiques. Enfin plusieurs aspirateurs peuvent être montés sur la même trompe.

Dans sa forme la plus simple, hormis les minéralisations perchloriques effectuées dans le but du dosage sur uu échantillon biologique du calcium total (3), des autres alcalins ou alcalino terreux, du phosphore total, du soufre total, l'aspirateur m'a rendu de grands services dans le dosage de l'azote selon Kjeldahl, en évitant de répandre dans le laboratoire les émanations sulfureuses toujours si désagréables à supporter, tout en me permettant de surveiller de près l'opération, et sans que des pertes en azote aient été constatées par son emploi. La solution neutralisante du flacon est alors de la lessive de soude ordinaire, diluée environ à 1/4 ; dans les autres cas j'ai utilisé de préférence l'ammoniaque du commerce, également diluée. Cependant, si cette dernière a l'avantage de mieux absorber les vapeurs nitrique et perchlorique, elle provoque peu à peu dans la trompe la formation d'un dépôt de carbonate calcique qui en diminue le rendement, et qui est parfois précédé dans le tube adducteur d'un dépôt cristallin de sels ammoniacaux, si la vaporisation acide à été très rapide. On se débarrasse des uns et des autres à la fin de l'opération par un lavage à l'acide chlorhydrique dilué.

L'aspirateur, avec sa paroi froide et son courant d'air, constitue un appareil à distiller rudimentaire et contribue à accélérer dans ces opérations le départ de l'eau qui précède la véritable action des acides concentrés. En d'autres cas son emploi m'a aidé à pratiquer sans danger l'évaporation rapide de solutions alcooliques ou éthérées, problème parfois gênant lorsqu'on ne veut ni perdre son temps à monter un appareil distillatoire, ni courir le risque de voir flamber dans une capsule une solution dont le résidu est précieux.

Les limites qu'on peut assigner au volume des liquides inflammables ainsi éliminés ne sont fournies que par les règlements de police concernant l'envoi aux égouts de matières inflammables parce que dans ce cas, on ne peut guère compter que sur une condensation très incomplète des liquides entraînés (4).

(Laboratoire de l'auteur, 4, rue Richer (9e).

N° 97. — Dosage du radium dans les substances insolubles; par Adrien KARL.

(25.4.1932.)

Le dosage du radium se fait ordinairement par la méthode de l'émanation indiquée par Mme Curie en 1910.

(3) Ch O. Guillaumin, *Bull. Soc. Chim. biologique*, 1932, t. 14, p. 35.

(4) Les divers modèles de ces aspirateurs se trouvent à Paris aux Etablissements Leune, 28 *bis*, rue du Cardinal Lemoine (5e), et aux Etablissements Neveu-Fontaine, 20, rue Gay-Lussac (5e).

Le radium, le thorium, l'actinium dégagent d'une façon continue et spontanée des gaz radioactifs que l'on nomme émanations.

L'activité de ces gaz disparaît en peu de temps et suivant une loi exponentielle, en engendrant de nouveaux corps radioactifs.

La vie moyenne des émanations de thorium et d'actinium n'est que de quelques secondes; celle du radium est de 5,55 jours.

Il est possible de doser le radium par la mesure des rayonnements de son émanation en connaissant la loi de l'équilibre de ces deux corps et la loi de désintégration de l'émanation.

Pour effectuer un dosage on amène le radium en solution par une méthode convenable.

On introduit dans un barboteur cette solution de radium à doser, on y fait passer un courant d'air qui a pour effet d'entraîner l'émanation contenue. On ferme avec soin l'appareil en notant l'heure et le jour. Au bout d'un temps plus ou moins long (que l'on estime d'après une évaluation approximative de la richesse de l'échantillon), on relie le barboteur à un condensateur formé par un cylindre métallique étanche et une armature intérieure isolée électriquement, elle-même en communication avec un électroscope de mesure. Après avoir fait le vide dans le cylindre, on aspire lentement l'émanation nouvellement formée, en faisant passer de l'air dans la solution. On ferme les robinets du cylindre et l'on attend que, par suite de l'évolution radioactive, l'activité induite atteigne une valeur telle que le courant soit maximum. On mesure alors la vitesse de décharge de l'électroscope.

La méthode de mise en solution de la matière varie suivant sa nature chimique.

Ordinairement on utilise des solutions aqueuses de sels alcalino-terreux radifères. Les nitrates et les chlorures sont le plus souvent employées.

Si la matière n'est pas un de ces sels ou qu'elle n'est pas soluble directement dans l'eau ou dans ClH ou NO^3H, elle doit être soumise à un traitement plus ou moins compliqué, qui a pour but de la ramener dans l'état de sel soluble.

Voici par exemple une méthode qui donne de bons résultats avec des minerais primaires du genre niobate d'urane tels que l'euxénite ou la betafite de Madagascar.

Un à deux grammes de minerai sont humectés dans une capsule de platine avec une solution de chlorure de baryum. La capsule est chauffée au bain-marie jusqu'à sec. On y ajoute 10 à 12 grammes de bisulfate de potassium et porte à fusion au rouge; après attaque, reprise par l'eau et désagrégation, on fait bouillir, puis on laisse au bain-marie pour rendre le précipité plus compact. La matière est filtrée. La liqueur est rejetée, ou utilisée pour le dosage de l'uranium. La partie insoluble est lavée pour éliminer le plus possible des sulfates solubles. Le filtre est séché, calciné et pesé.

Le produit de la calcination est pulvérisé au mortier d'agate, puis pesé et fondu au creuset de platine avec un mélange de carbonates de Na et de K. On reprend par l'eau. Les carbonates et les oxydes insolubles sont filtrés, lavés à l'eau bouillante et dissous dans l'acide chlorhydrique purifié par addition d'un peu de chlorure

debaryum. Les acides rares (acides niobique et tantalique) restent insolubles (1); ils sont lavés. Les eaux filtrées sont mises dans un barboteur pour le dosage du radium par la méthode de l'émanation.

* * *

Une excellente méthode de dosage de ces minerais a été publiée en 1925 par Mme Curie (2). Elle consiste à attaquer le minerai finement pulvérisé et mélangé intimement avec du sulfate de baryum, par 6 ou 8 fois son poids de bisulfate de potassium. Après refroidissement, on reprend par l'eau et on filtre. Le précipité qui contient le sulfate de baryum radifère et les acides rares est lavé, détaché humide du filtre et traité par l'acide fluorhydrique dilué, dans une capsule de platine. Les acides rares entrent facilement en dissolution, laissant insoluble le sulfate de baryum radifère. Comme un peu de radium peut rester dans la liqueur, on y ajoute du chlorure de baryum et de l'acide sulfurique, le sulfate qui précipite contient tout le radium qui reste à recueillir. Les sulfates de baryum-radium sont transformés en carbonates par ébullition avec une solution concentrée de carbonate de sodium. Après lavage, les carbonates alcalino-terreux sont dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et cette dissolution concentrée est introduite dans un barboteur. On dose ensuite par la méthode habituelle qui a été décrite précédemment.

Il est nécessaire de s'assurer que le résidu de l'attaque au bisulfate est inactif, ainsi que le résidu de l'évaporation de la solution fluorhydrique. Le carbonate de baryum radifère doit être complètement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

La méthode permet de faire les dosages sur 1 à 2 grammes de minerai, et de déterminer facilement à 1 0/0 des teneurs de 10^{-6} à 10^{-8} de radium par gramme de minerai. Ces résultats ne peuvent être obtenus avec la méthode précédente, cependant beaucoup plus longue à cause des filtrations et des lavages.

Cette méthode n'avait pas été publiée lorsque ces études ont été entreprises.

* * *

Comme l'industrie exige des essais rapides qui, à défaut d'une grande précision, doivent donner des résultats comparables et que les analyses puissent être exécutées par des aides de laboratoire, j'ai cherché à élaborer une méthode qui n'exige pas de séparation chimique, elle est basée sur les considérations suivantes (3) :

Le bisulfate de potassium attaque par fusion les minerais primaires de Madagascar, il dissout également en petite quantité le sulfate de baryum. Le produit maintenu en fusion est parfaitement

(1) S'ils sont très abondants, ils sont traités une seconde fois par usion au carbonate sodico-potassique.

(2) Mme Curie, *C. R.*, 19 janv. 1925, t. 181, p. 208.

(3) A. Karl, *C. R.*, 19 nov. 1923, t. 177, p. 1036; *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 453; *Bull. Mines Madagascar*, 1924, p. 142.

limpide si le minerai ne renferme pas de silice; il peut abandonner l'émanation du radium par entraînement à l'aide d'un courant d'air comme cela est pratiqué ordinairement sur les solutions aqueuses (4). Il n'est pas possible d'utiliser ce produit fondu à la mesure du radium, parce que son point de fusion élevé exigerait l'emploi de barboteur de quartz, mais aussi parce que les vapeurs de SO^3 détérioreraient rapidement les condensateurs métalliques ainsi que les pièces isolantes des appareils de mesures électriques.

Pour abaisser le point de fusion de la matière on utilise un mélange de sulfates alcalins de composition voisine d'un eutectique. Comme par exemple un mélange de :

SO^4K^2 42,4 0/0 SO^4Na^2 30,7 0/0 SO^4Li^2 26,8 0/0

dont le point de fusion est de 400° environ.

La pratique des mesures se fait alors par le mode opératoire suivant :

La matière (betafite, euxénite ou autres minerais analogues, ou encore sulfates radioactifs obtenus en cours de fabrication) est très finement pulvérisée au mortier d'agate. On en pèse 1 gramme, par exemple, dans une capsule de platine tarée.

Le minerai est traité par quelques centimètres cubes d'acide fluorhydrique et quelques gouttes d'acide sulfurique. Il se produit un échauffement. L'élimination de la silice se fait au bain-marie, puis on évapore l'excès d'acide au bain de sable en chauffant jusqu'à siccité.

On y ajoute 10 grammes de bisulfate de potassium et l'on chauffe en maintenant la flamme par-dessus, ce qui évite la mousse et les projections. On termine l'attaque en chauffant la capsule par le fond. La température est élevée progressivement jusqu'au rouge; on élimine ainsi la majeure partie de l'anhydride sulfurique. On arrête le chauffage lorsque les fumées deviennent peu abondantes.

Après refroidissement, on ajoute 3 grammes de sulfate de sodium et 2 grammes de sulfate de lithium desséché. La capsule est chauffée à nouveau jusqu'à fusion complète de la masse, que l'on agite pour la rendre homogène.

On laisse refroidir dans un dessiccateur garni d'acide sulfurique. Généralement le produit de la fusion se détache d'un seul bloc de la capsule. Il est bon de la recouvrir d'un verre de montre avant que la masse soit complètement refroidie, parce qu'il peut arriver

(4) Le dosage du radium dans les matières en fusion a été publié par J. Joly (*Phil. Mag.*, vol. XXII [6], p. 134). L'auteur fait fondre des roches avec des carbonates alcalins, des borates alcalins, ou de l'acide borique, dans un creuset de platine entouré d'un four électrique spécial, qui permet la fermeture étanche du creuset. L'émanation est entraînée par les gaz qui s'échappent de la masse pendant la fusion, elle est extraite par aspiration et entraînée dans un condensateur de mesure.

Ce mode de dosage a été appliqué à la mesure du radium dans les roches et en particulier les silicates. L'opération est faite directement sur la roche pulvérisée, sans fusion préalable. L'auteur n'indique pas que deux dosages successifs puissent être faits sur la même préparation.

qu'elle se brise et que de petits fragments soient projetés hors de la capsule. Celle-ci est pesée à nouveau. On introduit une partie aliquote de la matière fondue, dans le tube pyrex qui doit servir de barboteur, auquel sera adapté un bouchon de caoutchouc portant un tube plongeur et un tube de dégagement en verre pyrex.

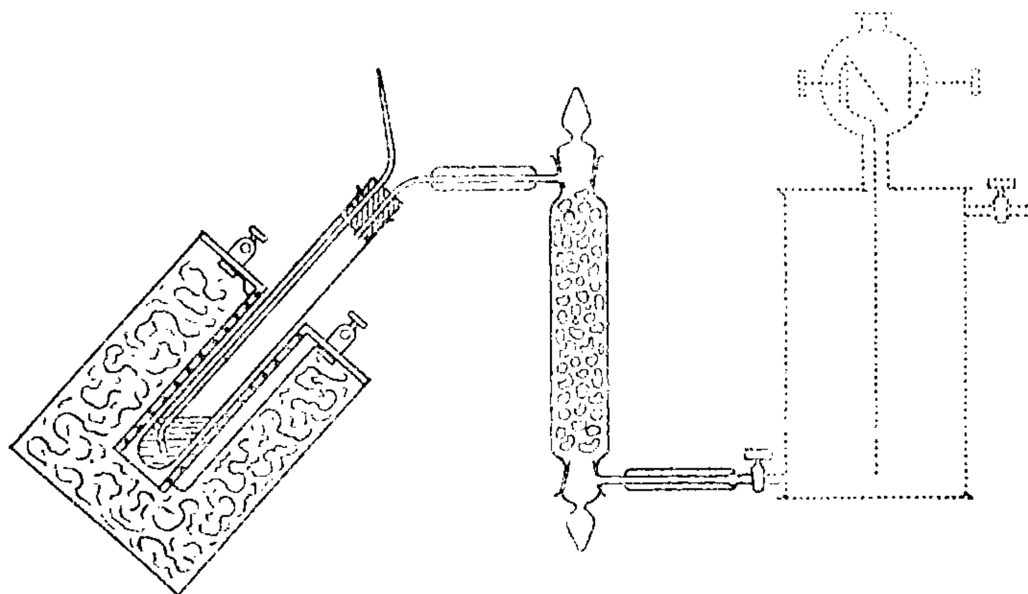
Les dimensions du barboteur sont :

Tube extérieur.	Diamètre extérieur	20 mm.
	— intérieur	17
	Longueur	200
Tubes intérieurs.	Diamètre extérieur	4
	— intérieur	3

Les deux tubes intérieurs sont légèrement recourbés au-dessus du bouchon.

On fait fondre le produit en chauffant modérément le tube. On emploie un petit four électrique, constitué par un enroulement de 5 mètres de fil de nichrome de 0,5 mm. de diamètre, sur un vase de pile en porcelaine. Le tout est noyé dans le kieselguhr et enfermé dans une boîte de fer.

Lorsque la matière est fluide, on fait passer le courant d'air qui entraîne l'émanation. Après une demi-heure, les tubes de verre sont scellés à la flamme. On laisse refroidir en inclinant le tube. Après une durée d'accumulation convenable, le tube de dégagement est



Appareil utilisé pour le dosage du radium dans les substances insolubles.

relié à une colonne de chaux sodée de 100 mm. de hauteur et de 10 mm. de diamètre qui est en communication avec le cylindre condensateur de mesure, où l'on a fait le vide.

La matière est chauffée à nouveau jusqu'à fluidité convenable, les pointes brisées et l'émanation entraînée par le courant d'air provoqué par l'aspiration, que l'on règle en agissant sur le robinet du cylindre.

Les résultats obtenus sur un échantillon de sulfate de baryum radifère renferment 48,4 de radium par tonne a donné :

I	48,9	moyenne : 48,69
II	48,5	
III	48,5	

Sur des échantillons de betafites de Madagascar on a fait quatre séries de dosages qui ont donné les résultats suivants :

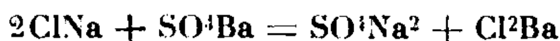
Echantillons.......	I	II	III	
Dosage 1	61	59,2	52,07	
— 2	58,4	58,3	50,6	
— 3	57,8	58,0	47,3	
— 4	58,3	58,2	51,4	
Moyennes..........	58,8	58,57	50,34	
Erreur 0/0	5,44	1,7	9,48	
			2,92	en rejetant le 3e résultat.

La précision que l'on obtient ainsi est suffisante pour une méthode d'analyse rapide.

Pour préparer un barboteur renfermant un produit destiné au dosage, il faut environ deux heures après lesquelles il sera nécessaire de laisser l'émanation du radium s'accumuler pendant un temps suffisant pour pouvoir l'entraîner dans un condensateur et effectuer la mesure.

Le mélange de sels qui a été indiqué ci-dessus, dissout les sulfates alcalino-terreux qui peuvent ainsi être utilisés directement au dosage du radium. Cependant leur solubilité est faible (2,86 0/0 pour SO^4Ba), aussi ce mode opératoire est-il limité à des produits dont la teneur en radium est relativement élevée.

Les chlorures alcalins, par contre, dissolvent et réagissent, lorsqu'ils sont en fusion, sur les sulfates alcalino-terreux. Ceux-ci sont d'autant plus solubles que la température du bain est plus élevée. Il est possible de réaliser des réactions du genre de la suivaute :



$$2ClNa + SO^4Ba = SO^4Na^2 + Cl^2Ba$$

Le produit de cette réaction maintenu à une température convenable est limpide et très mobile. Comme dans le cas des sulfates, on ne peut l'utiliser au dosage envisagé, à cause de sa forte tension de vapeur, et du départ de fumées, qui mettraient rapidement hors d'usage les appareils de mesure. Son point de fusion élevé exigerait également l'emploi de récipients de quartz.

En substituant à un sel simple un mélange équimoléculaire (correspondant sensiblement à l'eutectique) de chlorures de sodium, de potassium et de lithium, qui se solidifie à 485°, on peut opérer dans le verre de Pyrex dans les mêmes conditions qu'avec les sulfates. Ce mélange dissout rapidement le sulfate de baryum. On peut obtenir une solution contenant 36 0/0 de ce sel, qui se solidifie à 495°. Chauffée vers 520-540° elle n'émet pas de vapeurs. A cette température elle est limpide, sa fluidité est convenable pour que l'émanation puisse être entraînée au moyen d'un courant d'air.

Par refroidissement la matière se trouble, puis se contracte, devient opaque et se détache du tube de verre (5).

Le dosage du radium dans cette solution peut être effectué sur des sulfates alcalino-terreux, sans aucun traitement chimique. On opère de la façon suivante :

On place dans un barboteur en verre Pyrex le chlorure triple préparé à l'avance; on y ajoute le sulfate à doser, en quantité telle que la proportion de 36 0/0 dans le mélange ne soit pas dépassée et on porte à fusion. On utilise le barboteur comme à l'ordinaire.

On a obtenu les résultats suivants sur des sulfates de Ba-Ra obtenus au cours de traitements industriels, en opérant sur des quantités variant de 2 g. à 0,5 g. :

Teneurs en Ra par tonne	16	48.4	186
1re mesure	15.6	48	190
2e —	15,9	48,3	188,2
3e —	16	48,4	189
4e —	16,1	48,1	185,5
Moyenne	15,9	48.2	188,17
Erreur 0/0	0,6	0,4	1,17

Ces résultats sont plus concordauts que ceux qui ont été obtenus par la méthode précédente.

N° 98. — Action du gaz carbonique sur le baryum à la température ordinaire par M. Paul REMY-GENNETÉ.

(30.4.1932.)

S'il est vrai que l'on peut pratiquement conserver du baryum dans une atmosphère de gaz carbonique sec ainsi que l'a conseillé Guntz, il y a cependant attaque superficielle du métal par CO^2; ainsi que le montre ce travail, si l'on veut conserver le baryum tout à fait pur il faut donc le laisser dans le vide ou dans une atmosphère d'argon. Le baryum ainsi conservé reste d'un beau blanc brillant.

Le baryum métallique obtenu par sublimation lente sur un corps froid ainsi qu'on opère dans le procédé Guntz, par exemple, est extrêmement altérable et se ternit rapidement à l'air. Il peut même s'enflammer quand on ouvre l'appareil. Pour éviter cet accident, Guntz (1) conseille de mettre rapidement le baryum dans une atmosphère de gaz carbonique sec. Dans ces conditions le baryum peut être conservé indéfiniment.

E. Rinck, ayant eu à préparer du baryum en quantité importante, remplissait, à chaque distillation, son appareil avec du gaz carbonique provenant d'une bouteille de CO^2 liquide du commerce ; or, il constatait, à chaque introduction, un fort échauffement (2). L'an-

(5) A. Karl, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 613.
(1) Guntz, *Ann. Ch. Phys.*, 1907 (8), t. **10**, p. 439 et 447.
(2) E. Rinck, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 1328.

hydride carbonique technique contient, il est vrai, de l'eau et de l'air; mais le gaz était séché avant d'être envoyé dans l'appareil: une analyse a montré la présence d'un peu plus de 1 0/0 d'air dans le gaz; cette teneur semble insuffisante pour expliquer l'échauffement signalé par E. Rinck.

M'inspirant de mes recherches antérieures sur l'action de l'hydrogène et de certains gaz à la température ordinaire sur le baryum et les métaux alcalino-terreux (3), j'ai entrepris l'étude de l'action du gaz carbonique sur le baryum métallique.

Principe de la technique employée.

1° *Le gaz carbonique* est préparé au moyen de marbre et d'acide chlorhydrique; il est convenablement purifié de façon à éviter particulièrement toute trace d'air et d'humidité: pour ce faire, CO^2 est solidifié dans un condenseur refroidi par l'air liquide; on fait le vide sur la neige obtenue; puis on la laisse lentement se réchauffer; le gaz qui s'en dégage est envoyé à travers plusieurs dispositifs de séchage et finalement laissé en contact pendant plusieurs jours avec de l'anhydride phosphorique.

2° *Le baryum* est préparé par la méthode Guntz puis est redistillé en séparant les portions de tête du distillat de façon à éliminer toute trace de métal alcalin. Le baryum ainsi purifié est redistillé une troisième fois et condensé sur le réfrigérant de l'appareil même dans lequel CO^2 sera introduit sans que le métal ait été à aucun moment en contact avec l'air.

La pression est mesurée et suivie à l'aide d'un manomètre à mercure.

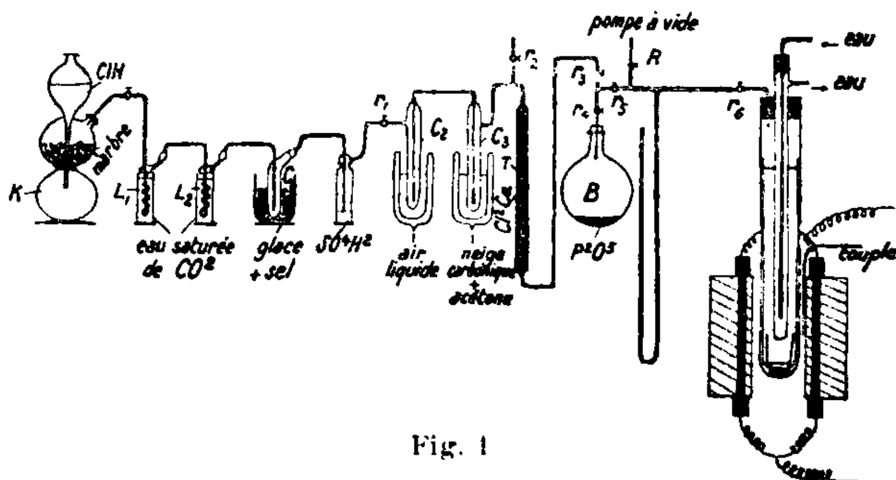


Fig. 1

Appareil producteur de CO^2.

Un appareil Kipp K, contenant du marbre et ClH 1/1, sert de générateur du gaz carbonique: celui-ci est lavé dans deux barboteurs L_1 et L_2 (type Walter à spirale et soudure intérieure) contenant de l'eau saturée de CO^2; un condenseur C_1, plongé daus un

(3) P. Remy-Genneté, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. 51, n° 1, p. 43.

mélange réfrigérant (glace et sel) est destiné à retenir la plus grande partie de l'humidité; un laveur à acide sulfurique précède le condenseur C_2 plongé dans l'air liquide. La préparation de la neige se fait le robinet r_2 étant ouvert. Quand le condenseur C_2 contient suffisamment de neige carbonique on ferme le robinet r_1 de façon à séparer la partie antérieure de l'appareil de la partie (figurée à droite) entièrement en verre soudé; le robinet r_2 est également fermé et on fait le vide; on élimine ainsi les gaz qui n'ont pas été condensés par l'air liquide; puis, coupant la communication avec la pompe à vide, on plonge le condenseur C_3 dans la neige carbonique et l'acétone et on laisse C_2 se réchauffer doucement. Le gaz CO^2 abandonne en C_3 l'humidité qu'il peut encore contenir; pour plus de sûreté encore le gaz traverse le tube T de 60 cm. de long sur 2 cm. de diamètre rempli de chlorure de calcium et est abandonné au contact d'anhydride phosphorique pendant 5 ou 6 jours dans le ballon B d'environ 6 litres de capacité.

Appareil à distillation du baryum.

La distillation du baryum se fait dans le tube qui a servi à le préparer. Ce tube est en K-Masse (fabriqué par la Reichsporzellanmanufaktur de Berlin); il a une longueur de 50 cm., un diamètre intérieur de 28 millimètres et extérieur de 38. A l'intérieur est placé un long tube de fer dont le fond est soudé à l'autogène; ce tube forme chemise protectrice contre l'action des vapeurs de baryum sur la porcelaine; un creuset de fer introduit au fond de l'appareil contient, soit le mélange réagissant dans le cas de la préparation, soit le métal à distiller.

Le tube de K-Masse est muni d'un bon bouchon de caoutchouc percé de deux trous; par l'un de ces trous, passe le tube adducteur et l'autre trou est destiné au réfrigérant. Le réfrigérant — qui est à circulation d'eau — est en fer, soudé à sa partie inférieure; il a 12 millimètres de diamètre et descend dans le tube jusqu'à environ 1 cm au-dessus de l'orifice du creuset de fer; en outre, il porte un petit disque-écran qui a pour mission à la fois de le maintenir dans l'axe du tube de porcelaine et de protéger le bouchon de caoutchouc contre la chaleur rayonnée par le creuset. Un serpentin de plomb (4) à circulation d'eau assure le refroidissement extérieur du bouchon.

Appareils à faire le vide et à mesurer la pression.

Le vide est obtenu par une pompe à vapeur de mercure Dunoyer, le vide primaire étant produit avec une pompe à huile Cenco; une pompe à chute type Sprengel permet de surveiller s'il y a dégagement de gaz.

La pression est mesurée au moyen d'un manomètre à mercure à air libre qui sert à suivre la marche de l'absorption. On contrôle l'efficacité des appareils à vide au moyen d'une jauge de Mac Leod.

(4) Non représenté sur la figure.

Appareil de chauffage. — Mesure de la température.

Le four est à baguettes de carborundum (4 baguettes de carborundum montées en parallèle logées dans des cavités percées dans une brique poreuse réfractaire) consommant 15 à 25 ampères sous 125 volts, l'intensité étant amenée progressivement au maximum au moyen d'un rhéostat.

La température du four est mesurée au moyen d'un couple de nichrome ATE-BTE gradué comme d'habitude avec des points fixes connus.

Mode opératoire.

L'essai a été fait avec 4 g. de baryum obtenu par le procédé Guntz et déjà distillé une première fois; le baryum étant introduit dans le creuset, et le tube adducteur du bouchon étant soudé au reste de l'appareil, on fait le vide, puis on procède à la mesure du volume de l'appareil.

A. — *Mesure du volume utile de l'appareil.* — Le volume utile de l'appareil comprend le tube de porcelaine et le manomètre ; il est donc limité aux robinets R et r_5.

Sa mesure se fait facilement par simple application de la loi de Mariotte : au moyen d'un mesureur à gaz (5) (burette graduée reliée par un tube de caoutchouc à un réservoir de mercure) on mesure, sous la pression et à la température du moment 100 cm³ d'air :

soit 100 cm³ sous 749,6 mm. (corr.) et à 22°5

Ce volume est introduit dans l'appareil; on lit alors au manomètre une pression de 104,2 mm. correspondant à un volume x soit : x cm³ sous 104,2 mm. (corr.) à la même température 22°,5.

La température restant constante, on a :

$$x = \frac{749,6 \times 100}{104,2} = 719 \text{ cm}^3$$

[N. B. — En réalité, le manomètre étant un manomètre à air libre, la pression se lit en prenant la pression atmosphérique corrigée 749,6 en lisant la hauteur du mercure dans chacune des branches du manomètre ;

	703	
	55	
en les retranchant :	648,	749,6
soit avec la corr. de temp.	645,4 qu'on retranche de la pr. atm.	645,4
		104,2

Il y a lieu de remarquer que rigoureusement le volume de l'appareil est ainsi limité à la division 703 de la branche droite du manomètre.]

B. — Le volume étant déterminé comme il vient d'être dit, on fait à nouveau le vide dans l'appareil et on procède à l'essai proprement dit.

1° *Préparation de CO^2.* — Le gaz carbonique est préparé comme il a été vu et le ballon B est rempli de CO^2 sec sous une pression

(5) Non représenté sur la figure.

légèrement supérieure à la pression atmosphérique ; les robinets r_3, r_4, et r_5 sont ensuite fermés et le gaz carbonique est laissé plusieurs jours en contact avec l'anhydride phoshorique dans le ballon B.

2° *Distillation ultime du baryum.* — Le baryum est alors soumis à la dernière distillation par une chauffe de 4 heures environ de façon à atteindre 1100° et à réaliser la distillation quasi complète du contenu du creuset. Le métal condensé est prêt à être soumis *in situ* à l'action de CO^2.

3° *Introduction de CO^2 dans le tube à baryum.* — Le robinet R étant fermé on ouvre r_4, r_5 et r_6 ; le gaz carbonique produit dans l'appareil une pression déterminée par la lecture de la P. Atm. et celles de chacune des branches du manomètre :

Pres. atm...	746,5 à 20°,6	Lecture du manomètre..	405 à 22°,5
Correction..	2,5		350
	744,0		55
	54,8	Correction de temp......	0,2
	689,2		54,8

soit une pression initiale de 689 millimètres de CO^2.

L'absorption commence visiblement ; au bout de 5 minutes, elle est de 4 millimètres et la vitesse d'absorption est assez rapide pendant la première heure pour décroître ensuite.

Tableau de la pression de CO^2 en fonction du temps

Temps	Pression de CO^2 en mm.	Temps	Pression de CO^2 en mm.
0	689	4° jour	657
5 minutes	685	6° —	653
30 —	683	12° —	639
1 heure	682	13° —	637
2° jour	669	15° —	635
3° —	662	Au bout d'un mois	622

A partir de là, la réaction est arrêtée ; les variations enregistrées sont dans les deux sens et sont dues aux petites variations de température du laboratoire (courbe *fig.* 2).

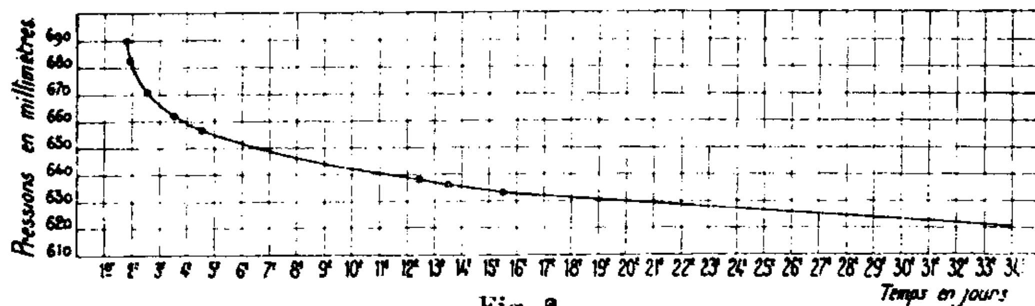


Fig. 2.

Au total on a donc une absorption de 689—622, soit 67 millimètres, c'est-à-dire environ le 1/10 de la pression totale primitive.

Calcul de la quantité de gaz carbonique absorbée par le baryum mis en œuvre.

1. — Volume de CO^2 *au début* ramené à 0° et 760 mm.

Le tube à réaction a un volume mesuré de........... 719
Correct. due au fait qu'on n'opère pas à vol. constant [6]. 17

Soit, à 22°,5 sous 689 mm.......................... 736 cm³

V_I (Corr. à 0° et 760 mm.)....... $736 \frac{689}{760} \frac{273}{295,5} = 616,4$ cm³

2. — Volume de CO^2 *à la fin* ramené à 0° et 760 mm.

Volume du tube.................................. 719
Correct. due au fait qu'on n'opère pas à vol. constant. 15

Soit, à 21°, sous 622 mm.......................... 734 cm³

V_{II} (Corr. à 0° et 760 mm.)........ $734 \frac{622}{760} \frac{273}{294} = 557,8$ cm³

L'absorp. (en volume compté à 0° et 760 mm.) est donc. 616,4
— 557,8

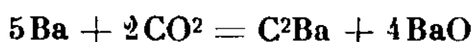
58,6 cm³

Calcul en poids. — Ce volume correspond à $\frac{44 \times 58,6}{22\,400} = 0,12$ g.

Il y a donc 58,6 cm³ correspondant à 1 décigramme de CO^2 absorbé par 4 grammes de baryum.

Discussion du résultat.

Il s'agit donc d'une réaction de surface. On peut admettre la réaction.



$$5Ba + 2CO^2 = C^2Ba + 4BaO$$

Cette hypothèse semble justifiée, d'ailleurs, car, à l'ouverture du tube, je trouve un dépôt de baryum superficiellement *noir* que je n'ai pas pu extraire complètement par suite de l'inflammation d'une partie du produit.

Traité par l'eau et ClH, le distillat ne donne aucun dépôt de carbone libre mais donne un gaz qui est de l'hydrogène souillé d'acétylène reconnaissable à un précipité *très net* d'acétylure de cuivre avec le chlorure cuivreux ammoniacal.

Si la réaction supposée était totale elle exigerait pour 4 grammes de baryum :

(6) Cette correction vient du fait signalé p. 1032 : le niveau du mercure est différent dans la branche droite du manomètre lors de la mesure du volume de l'appareil et lors de la mesure du volume de CO^2; la correction est $\frac{\pi D^2 h}{4}$, D étant le diamètre intérieur du tube manométrique et h la différence de niveau. Cette correction suffit ici sans qu'il soit besoin d'avoir recours à un dispositif à volume constant.

$$\frac{2 \times 22\,400 \times 4}{686,85} = 260,9 \text{ cm}^3 \text{ de } CO^2$$

En réalité, 59 cm^3 seulement sont absorbés ; par conséquent, ce volume correspond au 1/4 du volume absorbé pour une réaction totale (tout au moins dans les conditions de l'expérience). Ce n'est pas négligeable

Il est vraisemblable que la quantité de baryum qui réagit est variable avec l'état physique sous lequel le métal est condensé ; pour une masse compacte de baryum le volume de CO^2 qui est absorbé doit être moindre que celui qui est absorbé par du baryum divisé.

(Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Strasbourg.)

N° 99. — Sur le sulfate de cobalti-persulfato-pentammine. Réponse à M. Klement ;

par Raymonde DUVAL et Clément DUVAL.

(6.5.1932.)

Dans ce mémoire on étudie en détail la constitution du sulfate de cobaltipersulfatopentammine, son mode de préparation et les raisons pour lesquelles les critiques de Klement ne peuvent être retenues.

Nous avons publié antérieurement (*C. R.*, 1929, t, **189**, p. 537) une méthode générale de préparation des cobaltipentammines et indiqué l'existence d'une série de corps renfermant le radical $[Co(NH^3)^5R]$, dans lequel l'anion R prend toutes les valences de 1 à 6.

Notre procédé consiste essentiellement à traiter, dans des conditions convenables de température, l'hydroxyde de cobalti-aquopentammine par un acide ou un sel alcalin. En l'appliquant au persulfate d'ammonium, nous avons isolé un sel répondant à la formule



(I) $SO^{4''}[Co(NH^3)^5SO^{4'}].H^2O$

Si l'on rapproche ce corps du sulfate de cobalti-sulfato-pentammine :



(II) $SO^{4''}[Co(NH^3)^5SO^{4''}]^2$

on voit que les deux radicaux complexes figurant daus ces formules ont la même composition centésimale et sont par là même isomères.

Nous avons étudié dans un autre mémoire (*C. R.*, 1930, t. **191**, p. 843) ce cas nouveau d'isomérie en mettant surtout en évidence les différences entre les deux ions complexes $[Co(NH^3)^5SO^4]$.

Sur ces entrefaites, M. Klement a publié (*Zeit. anorg. Chem.*, 1931, t. **199**, p. 367) une courte note intitulée « Remarque sur un travail de Duval » et dans laquelle il réfute la formule (I) donnée plus haut et propose à la place celle d'un persulfate de cobalti-hydroxo-pentammine :



(III) $S^2O^8[CoOH(NH^3)^5]$

qui n'en diffère que par un atome d'hydrogène. Il s'étonne aussi de ce fait que la formule (I) renferme un ion $SO^{4''}$ alors que nous n'avons fait usage d'aucun sulfate dans la préparation. Enfin, M. Klement ne voit pas pourquoi nous écrivons l'acide persulfurique SO^4H alors que la formule *généralement admise* est $S^2O^8H^2$.

Nous avons refait nos expériences et sommes amenés aux conclusions suivantes :

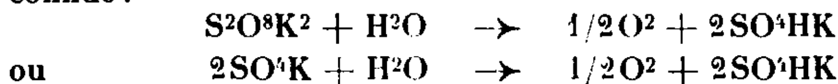
La méthode de préparation que nous avons indiquée initialement dans notre communication à l'Académie des Sciences, conduit constamment au sel de formule (I).

L'analyse et les propriétés chimiques que l'on trouvera plus loin ne s'accordent qu'avec cette formule si l'on admet la constance de la coordinence du cobalt.

Le sel « rouge-saumon à reflets bleus » de M. Klement (formule III) a une existence probable, quoique nous n'ayons pu le retirer des eaux-mères de notre préparation à l'état de pureté. Il ne peut s'idenfier avec le nôtre.

Le désaccord entre M. Klement et nous tient sans doute à ce fait que nous n'utilisons pas un persulfate initial identique, un alcool de même titre pour effectuer la précipitation ; enfin le mode d'éclairement du laboratoire est à considérer ; on sait que la lumière influe beaucoup sur la décomposition de l'acide persulfurique et de ses sels.

En accord avec M. Klement, il est bien évident que nous avons exclu l'acide sulfurique de notre préparation et cependant le sel trouvé (formule I) est un sulfate. Nous ferons remarquer que les persulfates se réduisent avec facilité suivant la réaction bien connue :



$$S^2O^8K^2 + H^2O \rightarrow 1/2O^2 + 2SO^4HK$$

ou

$$2SO^4K + H^2O \rightarrow 1/2O^2 + 2SO^4HK$$

En outre, nous faisons réagir un persulfate sur l'hydroxyde de cobalti-aquo-pentammine préparé à partir de l'oxyde d'argent humide. Or le complexe cobaltique utilisé est très instable ; au bout d'une demi-heure, à 15°, il commence à se dissocier en hydrate cobaltique et ammoniaque. Mais celle-ci est oxydée, comme chacun sait, par les persulfates avec production d'azote tandis que le persel passe à la forme sulfate. C'est une réaction monomoléculaire classique facilitée par la présence d'ion argent. Comme notre manipulation n'est pas instantanée, il est probable que cette réaction doit se produire. Cependant, nous lui attachons moins d'importance pour la production d'ions $SO^{4''}$ qu'à la réduction et à la photolyse du persulfate.

Enfin, l'acide persulfurique doit-il avoir la formule simple ou la formule double ? Nous avons fait la bibliographie complète de cet acide et avons constaté que son poids moléculaire n'est pas connu avec certitude. Il y a autant d'arguments pour la formule SO^4H que pour la formule $S^2O^8H^2$. Ceux-ci s'appuient soit sur des mesures de cinétique de décomposition, soit sur des mesures de conductibilité. Elles sont très critiquables et ne nous permettent pas de préférer un schéma plutôt qu'un autre.

L'acide persulfurique s'écrit peut-être habituellement $S^2O^8H^2$, mais lorsqu'il est dissimulé dans le corps que nous avons préparé nous sommes forcés de lui attribuer la formule simple.

Partie expérimentale.

Nous avons préparé le sulfate de cobalti-persulfato-pentammine une douzaine de fois par le procédé suivant :

On chauffe pendant une demi-heure, au bain-marie maintenu à 45-50°, un mélange de 10 g. de chlorure de chloropentammine $Cl^2[CoCl(NH^3)^5]$ et de 300 cm^3 d'eau. Une partie du sel se dissout et l'ensemble est jeté sur un filtre de Buchner contenant de l'oxyde d'argent fraîchement précipité à partir de 21 g. de nitrate du même métal.

La liqueur filtrée rouge sang est versée sur le filtre trois fois de suite ; tout le chlorure de chloropentammine est alors transformé.

La solution d'hydroxyde d'aquo-pentammine dont la température est alors 23-25° est immédiatement additionnée de 25 g. de persulfate d'ammonium commercial (voir plus loin la détermination de son titre) en solution dans 50 cm^3 d'eau à 25°. On laisse digérer pendant 48 heures à 16° dans un laboratoire non éclairé directement par le soleil, puis on filtre le peu d'oxyde de cobalt éventuellement formé. Tout en agitant, il convient de traiter la liqueur obtenue par 30 g. de persulfate d'ammonium solide, puis on filtre à nouveau après 15 minutes.

La solution filtrée est additionnée très lentement de 200 cm^3 d'alcool éthylique à 92° tout en remuant avec une spatule. Un précipité rouge tuile ou rouge orangé se sépare. Il n'est pas dichroïque ; il ne présente pas de reflets bleus quelle que soit la lumière avec laquelle nous l'ayons irradié. Le précipité est essoré au bout de 20 minutes. lavé avec 50 cm^3 d'alcool à 92° et ensuite avec 50 cm^3 d'éther. Il pèse 7,6 g.

La solution aqueuse du sel préparé n'est pas alcaline au tournesol et ne dégage pas d'ammoniac quand on la traite par le chlorure d'ammonium. Il ne présente donc pas les deux propriétés qu'a signalées Klement à propos de la substance qu'il eut entre les mains.

Nous avons été conduits depuis l'apparition du mémoire de ce chimiste à essayer en vue de notre préparation des persulfates de provenances les plus diverses. La qualité de ces sels influe plus sur le rendement (qui a varié de 5,5 g. à 7,6 g., les proportions énumérées ci-dessus étant respectées) que sur la nature du terme final. Le meilleur rendement a été obtenu avec un produit renfermant 84,3 0/0 de persulfate d'ammonium réel (dosage par gravimétrie sous forme de sulfate de baryum, puis dosage iodométrique comme contrôle).

Pour effectuer l'analyse du sel complexe obtenu, c'est-à-dire pour établir la formule (I), le cobalt a été dosé par électrolyse et l'ammoniac par distillation. Le soufre *total* a été obtenu en faisant bouillir

la substance pendant 30 minutes avec du chlorure de baryum, puis en ajoutant un peu d'acide azotique ou chlorhydrique pour dissoudre l'hydroxyde de cobalt formé.

	Trouvé	Calculé pour la formule (I)
Co..................	17,01	16,66
NH^3................	24,13	24,10
SO^4 (total)..........	54,08	54,23

Les mesures de conductibilité effectuées à 25° ont fourni les nombres suivants :

v.............	32	64	128	256	512	1024
μ.............	106	120	139	163	198	239

Ces nombres indiquent que le sel est susceptible de libérer deux ions monovalents aux faibles concentrations.

La suite de l'analyse se comprendra mieux après examen des propriétés chimiques.

La solution aqueuse de sulfate de persulfatopentammine renfermant une molécule dans 32 litres d'eau (ce qui correspond à peu près à la saturation) donne avec la potasse un dégagement d'ammoniac et avec le nitrate d'argent un précipité noir d'oxyde qui se transforme ensuite intégralement en sulfate d'argent. La solution de nitrate d'argent ammoniacal fournit un abondant dégagement d'azote. Une solution d'iodure de potassium ne réagit pas immédiatement; la solution reste rose pendant un quart d'heure, puis peu à peu, se colore en jaune en raison de la libération de l'iode; on connaît la réaction bimoléculaire des iodures sur les persulfates.

Le fait suivant s'accorde difficilement avec la formule de Klement : la solution de notre sel donne immédiatement un précipité de sulfate de baryum avec le chlorure du même métal; quand la précipitation est complète, on filtre rapidement, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique et un nouveau précipité de sulfate de baryum apparaît à l'ébullition : donc notre complexe renferme *du soufre dissimulé dans l'ion complexe.*

Une solution aqueuse d'acétate de plomb produit immédiatement un précipité blanc de sulfate de plomb ; au bout de douze heures de repos, la teinte a passé du blanc au noir pour une raison évidente; une telle réaction ne pourrait pas s'expliquer si notre sel était exclusivement un persulfate.

Il était permis d'espérer que la benzidine permettrait de doser seulement l'ion sulfate libre à l'exclusion du persulfate dissimulé. Or une solution type de persulfate d'ammonium donne avec la diamine un précipité et une coloration jaunes, puis il y a décomposition et formation d'un précipité noir floconneux. Si l'on traite maintenant le sel que nous avons préparé par la benzidine, il se produit immédiatement ce précipité noir, soluble dans une solution très chlorhydrique, mais l'excès d'acide dissout aussi le sulfate de benzidine. Notre but immédiat n'est pas atteint, mais la réaction extrêmement sensible que nous venons de signaler permet la

recherche des sulfates à côté des persulfates dans les complexes de cobalt.

Les expériences précédentes montrent que notre sel complexe renferme l'acide sulfurique à l'état d'ion libre tandis que le radical persulfurique est plus ou moins bien dissimulé dans l'ion complexe et il doit bien en être ainsi d'après la règle d'Abegg attendu que l'acide persulfurique est plus instable au point de vue de la chaleur, de l'eau, de la lumière, etc., que l'acide sulfurique.

Pour permettre une identification plus sûre de notre sel nous donnons encore les résultats analytiques suivants qui n'infirment pas d'ailleurs l'une ou l'autre des formules controversées ;

Le pyrophosphate de sodium donne d'abord un louche rose qui disparaît par addition ultérieure de réactif : au bout de quelque temps des cristaux apparaissent dans la solution rose. Le bichromate de potassium provoque la séparation d'un précipité rougeâtre et le ferricyanure ds potassium forme après une dizaine de minutes un précipité jaune brun. L'action du ferrocyanure est tout autre puisque ce réactif provoque la séparation d'un sel jaune insoluble, virant ensuite au bleu vert et au brun chocolat. Le cobaltinitrite de sodium donne un précipité jaune et le chromate de potassium permet d'obtenir de gros cristaux de couleur grenat. Le nitrate et le dithionate de potassium ne déterminent aucun précipité.

L'expérience quantitative suivante ne peut pas s'expliquer si notre sel possède la formule que lui a attribuée M. Klement : nous avons fait un dosage iodométrique du radical persulfate ; comme le poids de soufre total est déjà connu, il est facile d'en déduire la part contributive de l'ion sulfate.

D'après la formule de Klement on doit trouver un poids nul pour ce dernier.

Notre conclusion est toute différente ; les calculs qui suivent montrent que la moitié du soufre est engagée dans un complexe sulfurique et l'autre moitié dans un complexe persulfurique.

Nous nous sommes d'abord assurés — car le fait est omis dans les traités de chimie analytique — que le cobalt trivalent des diverses cobaltiammines ne libère pas d'iode.

Dans une solution de 2 g. d'iodure de potassium dans 200 cm^3 d'eau acidulée par 10 cm^3 d'acide chlorhydrique binormal, on verse le sel complexe. L'iode libéré est dosé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium renfermant 15,53 g. de sel par litre. L'iodure séjourne environ pendant 18 heures en vase clos, au contact de la substance Un vase témoin renfermant de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique permettait éventuellement de faire une correction en raison de la durée de l'expérience. Voici les résultats des deux dosages :

1° 0,3105 g. de substance nécessitent 8,4 cm^3 de solution de thiosulfate (calculé : 8,0 cm^3) ;

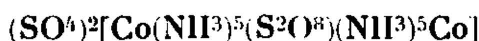
2° 0,2854 g. ont donné un poids d'iode réagissant sur 8,15 cm^3 de liqueur titrée (calculé : 8,18 cm^3).

La composition centésimale de notre produit peut être definitivement établie de la façon suivante :

	Trouvé	Calculé pour la formule (I)
Co	17,01	16,66
NH^3	21,15	21,10
$SO^{4\prime}$	27,12	27,11
$SO^{4\prime\prime}$	26,96	27,11

La molécule d'eau que renferme le sel étudié ne se dégage pas à froid sous la cloche à vide. Nous pensons qu'elle est dissimulée dans le complexe sulfurique pour des raisons sur lesquelles nous insisterons dans un mémoire ultérieur.

D'ailleurs, il est peu probable que le sel préparé possède une formule double, ce qui en ferait une décammine de formule :



$$(SO^4)^2[Co(NH^3)^5(S^2O^8)(NH^3)^5Co]$$

susceptible de libérer trois ions et en désaccord avec nos mesures de conductibilité.

Enfin, si l'acide persulfurique dissimulé dans notre sel devait s'écrire $S^2O^8H^2$, il faudrait admettre le schéma :



$$SO^{4\prime\prime}[Co(NH^3)^5S^2O^8]^2$$

La composition centésimale serait différente de celle du composé préparé et les chiffres obtenus pour le dosage iodométrique ne s'accorderaient pas.

Le sel de formule (I) est plus robuste au sein de l'eau que le sulfate de cobalti-sulfatopentammine (formule II). Cela est conforme à nos idées actuelles puisque l'acide sulfurique est plus fort et plus stable que l'acide persulfurique. Le sel de cobalti-persulfato-pentammine doit donc être aussi plus diamagnétique que l'autre ; nous l'avons vérifié par l'expérience à 15°, à l'aide de la balance Curie-Chéneveau et en utilisant le pyrophosphate de manganèse comme étalon :

	Densité	$\chi_m \cdot 10^{-6}$
Sel (I)	2,1	— 588
Sel (II)	1,7	— 212

ce qui donne, en se servant des modules de Pascal, les valeurs respectives :

$$\chi_i : -537.10^{-6} \quad \text{et} \quad \chi_i : -80.10^{-6}$$

pour chacun des deux ions cobaltiques complexes.

On trouvera d'autre part dans la thèse de l'un de nous (1) les spectres d'absorption comparatifs des deux sels (I) et (II) et l'électrotitrage à la baryte du composé que nous continuons de désigner, malgré le mémoire critique de M. Klement, sous le nom de cobalti-persulfato-pentammine $SO^{4\prime\prime}[Co(NH^3)^5SO^{4\prime}].H^2O$.

(Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.)

(1) R. Duval, *Ann. de Chimie*, t. 18, 1932.

N° 100. — Effet Raman et chimie. — Carbures alléniques. — Etude de la préparation du diméthyl-1.1-allène; par MM. M. BOURGUEL et L. PIAUX.

(6.5.1932.)

Nous avons étudié les spectres Raman de cinq hydrocarbures alléniques: *Allène, méthyl-allène, propyl-allène, butyl-allène, diméthyl-1.1-allène*. Leur caractéristique essentielle est qu'ils ne comportent point de raie forte dans la région 1640, comme tous les autres hydrocarbures mono ou polyéthyléniques β.γ, etc..., mais une raie forte vers 1100, pour les carbures linéaires du moins.

Nous avons été amenés dans ce travail à étudier la préparation du diméthylallène et l'analyse Raman nous a permis d'identifier les constituants de plusieurs mélanges. Cette nouvelle technique nous a permis en particulier de mettre en évidence une réaction anormale très curieuse de la quinoléine (enlèvement de 2Br à un dérivé dibromé) à côté de la réaction classique (enlèvement de 2BrH).

Aux cinq spectres alléniques, nous joindrons les spectres des composés suivants rencontrés au cours de l'étude précédente : le *triméthyléthylene* (méthyl-3-butène-2), le *méthyl-1-éthyl-1-éthylène* (méthyl-2-butène-1), l'*isoprène* (méthyl-2-butadiène-1.3) et le *bromo-2-méthyl-3-butène-2*.

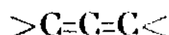
Partie théorique.

On sait que le spectre Raman de tous les composés éthyléniques ou polyéthyléniques β.γ, etc..., *sans exception*, présente une ou plusieurs raies fortes de fréqueuce voisine de la fréquence 1623 cm^{-1} de l'éthylène, que même les noyaux benzéniques, dont les doubles liaisons du schéma de Kékulé ont pourtant des propriétés chimiques si différentes de celles des liaisons éthyléniques ordinaires, ont une raie forte vers 1600.

Autrement dit, dans l'édifice moléculaire, une liaison éthylénique vibre toujours isolément, sans couplage avec les liaisons non éthyléniques voisines.

C'est ainsi que l'un d'entre nous (1) a trouvé, pour le plus simple des carbures éthyléniques après l'éthylène, le propylène CH^3-CH=CH^2 une raie forte de fréquence 1647, et pour tous les carbures 1-éthyléniques suivants jusqu'à C^9, une raie forte remarquablement fixe de fréquence 1642.

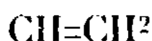
Nous nous étions d'abord demandé s'il en serait encore de même dans l'allène et les composés alléniques, dont le groupement fonctionnel est représenté, dans nos formules actuelles, par le schéma :


$$>C=C=C<$$

A la suite d'une publication (2) où nous avions résumé les premiers résultats du présent travail, M. Cabannes nous a fait observer (3) que l'*allène ne devait à priori, avoir aucune raie vers 1600.*

(1) Bourguel, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 934, et 1932, t. **194**, p. 1736.
(2) Bourguel, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 1333.
(3) Cabannes, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 708.

La mécanique élémentaire permet en effet de calculer la fréquence des vibrations de l'allène à partir de celle du groupement :



En effet, si l'on néglige les atomes d'hydrogène de l'allène celui-ci comporte trois masses égales m en ligne droite, liées par des forces élastiques égales F proportionnelles aux élongations $F = fx$.

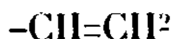


Il est vraisemblable que l'entrée en vibration de l'une des liaisons entraînera l'autre, *parce qu'elle lui est identique*, contrairement à ce qui se passe, par exemple, dans le propylène, et l'*ensemble* des trois masses vibrera.

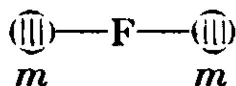
La mécanique donne pour la vibration symétrique — la seule qui corresponde à l'effet Raman — (atome central immobile, atomes extrêmes en mouvement l'un vers l'autre) (4) :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$$

le rapport $f:m$ étant donné par la fréquence des vibrations de :



Dans ce deuxième cas, nous avons deux masses égales m (en négligeant toujours les atomes d'hydrogène), liées par la force F, F et m étant les mêmes que tout à l'heure :



et la mécanique donne pour la fréquence

$$\nu' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2f}{m}} \qquad \text{soit :} \qquad \frac{\nu}{\nu'} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

La valeur de ν' varie un peu dans les carbures-1-éthyléniques avec les substitutions : de 1623 pour l'éthylène, elle passe à 1647 pour le propylène, cela est dû vraisemblablement à l'influence de la substitution sur la valeur de f; prenons pour ν' la valeur du carbure en C^3 comme l'allène, soit 1647.

Cela donne :

$$\nu = \frac{1647}{\sqrt{2}} = 1150$$

Telle est la valeur que l'on doit prévoir pour la fréquence des vibrations de l'allène.

(4) Voir K. W. F. Kohlrausch, *Der Smekal-Raman Effekt*, p. 176-177.

Plan du travail.

Nous avons examiné les carbures suivants :

Allène................	$CH^2{=}C{=}CH^2$
Méthylallène..........	$CH^2{=}C{=}CH.CH^3$
Propylallène..........	$CH^2{=}C{=}CH.CH^2.CH^2.CH^3$
Butylallène...........	$CH^2{=}C{=}CH.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$
Diméthyl-1-1-allène....	$CH^2{=}C{=}C{<}{CH^3 \atop CH^3}$

La préparation des 4 premiers carbures, bien que longue n'a donné lieu à aucune surprise. Par contre, celle du diméthyl-allène est assez complexe, elle a nécessité une étude assez détaillée et la préparation de corps tels que :

l'isoprène......................	$CH^2{=}CH.C(CH^3){=}CH^2$
Le triméthyléthylène.............. (ou méthyl-3-butène-2)	$CH^3.CH{=}C{<}{CH^3 \atop CH^3}$
Le méthyl-éthyl-éthylène........... (ou méthyl-2-butène-1)	${CH^3CH^2 \atop CH^3}{>}C{=}CH^2$
Le bromo-2-méthyl-3-butène-2......	$CH^3.CBr{=}C{<}{CH^3 \atop CH^3}$

dont nous donnons aussi les spectres Raman.

Comme ces spectres seront utilisés au cours de l'étude en question, nous ne séparerons pas la description des spectres de l'étude chimique des préparations.

1. *Allène* : C^3H^4.

$$CH^2{=}C{=}CH^2.$$

Préparation. — Pour éviter la présence de triméthylène, de propylène ou d'allylène, nous sommes partis du tétrabromo-1.2.2.3-propane, obtenu par fixation de 1 molécule de brome sur le dibromo-2.3-propène-1 :

$$CH^2Br.CBr{=}CH^2 + 2Br = CH^2Br.CBr^2.CH^2Br$$

facile à purifier par distillation (Eb_{13} : 124-126°) et dont le point de fusion (théorie : 10-11°) permet de contrôler la pureté; notre échantillon fondait entre 8° et 9°. On traite ensuite par le zinc pur pulvérisé en milieu alcoolique bouillant. Le carbure recueilli sur un gazomètre à eau, est liquéfié par le mélange acétone-neige carbonique, après lavage à l'eau et séchage à travers de longs tubes remplis, l'un de chlorure de calcium, l'autre de sodium en fils. On le redistille enfin dans un tube à parois épaisses, coudé à angle droit, que l'on scelle à la lampe.

Spectre de l'allène.

Les appareils utilisés au cours du présent travail ont été décrits récemment dans ce même *Bulletin* (5). Nous avons adopté la même présentation pour les résultats numériques, dont la planche ci-jointe représente une interprétation par le dessin.

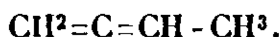
Les longueurs d'onde et les fréquences n'ont pas été ramenées au vide, la correction correspondante étant d'un ordre de grandeur inférieur à l'incertitude de nos mesures. Nous rappelons les longueurs d'onde, dans l'air, des raies excitatrices du spectre d'arc du mercure, avec leurs désignations d'usage :

q : 3650,1 *p* : 3654,8 *o* : 3663,3 *k* : 4046,6
i : 4077,8 *g* : 4339,2 *f* : 4347,5 *e* : 4358,3

Spectre de l'allène

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4230,4	k	1073	1073	F
4264,1	i	1072		
4560,4	f	1074		
4572,6	e	1075		
4296,6	k	1438	1438	m bande f. larg. 12
4650,0	e	1439		
4099,4	q	3002	3000	F
4105,1	p	3000		
4115,8	o	3000		
4605,4	k	2999		
4646,4	i	3001		
5015,0	e	3004		
4621,0	k	3072	3072	bande f. larg. 15

2. *Méthylallène** : C^4H^6.



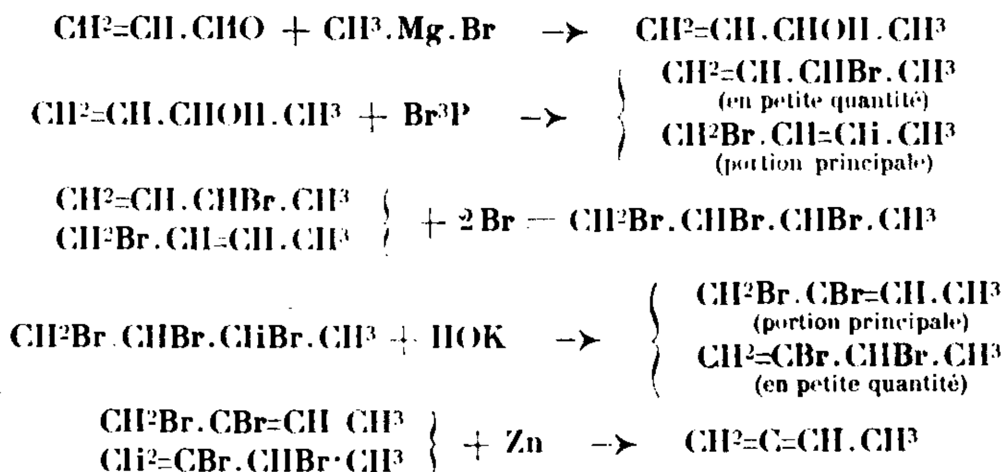
$CH^2=C=CH-CH^3$.

Préparation. — Ce composé n'avait à notre avis jamais été obtenu à l'état pur : la seule préparation de Norton et Noyes (6), compliquée, leur a donné un carbure bouillant à 18-19°, température trop élevée si on la compare à celle du butine-1 qui est de 8°.

Nous avons adopté l'élégante méthode que Bouis (7) a utilisée pour les termes suivants :

(*) Ce mémoire était à l'impression lorsque nous nous sommes aperçus que MM. Hurd et Meinert avaient déjà préparé le méthylallène, à partir de l'aldéhyde crotonique, de l'alcool crotylique, et du bromure de crotyle. Ces auteurs ont transformé le dibromobutène en tétrabromure avant traitement par le zinc. Ils donnent pour le méthylallène Eb : 10°,8 $d_4^0 = 0,676$ et $n_D^{1,3} = 1,4205$ (*J. Am. Chem. Soc.*, 1931, t. **53**, p. 289).

(5) Lespieau, Bourguel et Wakeman, ce *Bull.*, 1932, t. **51**, p. 400.
(6) Norton et Noyes, *Am. Chem.*, t. **10**, p. 430.
(7) Bouis, *Ann. de Chimie*, 1928, t. **9**, p. 402-465.



Le méthylallène obtenu est un gaz, Eb. : 11°,2-11°,4 sous 780 mm. Pour l'observation, il a été liquéfié dans un tube coudé à parois épaisses, comme l'alène.

Remarques. — Nous indiquons ci-dessus que deux des réactions utilisées conduisent à des mélanges. Ce sont les spectres Raman du produit de la réaction qui le montrent : on trouve plusieurs raies éthyléniques, raies de la région 1600. Nous avons établi une série de règles qui permettent de savoir à quel composé appartient chacune de ces raies, mais comme ces règles ne sont pas encore publiées, nous ne pouvons donner ici le détail de ce point de notre travail ; il sera exposé un peu plus tard avec d'autres recherches analogues.

La transposition sous l'influence de Br^3P avait fait l'objet d'une partie importante du travail de Bouis (*loc. cit.*) qui la considérait comme complète.

Pour l'épidibromhydrine, Bouis avait indiqué la formule :



mais plus tard MM. Lespieau et Wiemann (8) avaient montré que cette structure n'était pas possible, du moins pour la portion principale de l'action de la potasse, à laquelle ils attribuèrent la formule :



l'autre épidibromhydrine (formule de Bouis) se formant bien en petite quantité, mais s'isomérisant facilement pour devenir identique à la portion principale : *ces résultats sont entièrement confirmés par l'étude du spectre Raman* et nous pouvons affirmer avec MM. Lespieau et Wiemann que l'action de la potasse sur le tribromo-1.2.3-butane donne surtout l'épidibromhydrine-1.2 (dibromo-1.2-butène-2).

(8) Lespieau et Wiemann, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 635.

Spectre du méthylallène

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4319,2 4398,9	e e	209 (**) 212	210	bande F
4424,0	e	340	340	tf
4460,5	e	525	525	tf
4140,1 4466,6	k e	557 556	556	aF
4190,0 4524,3	k e	846 ? 842	842	tf
4195,5 4531,4	k e	877 876	876	aF
4548,2	e	957	957	tf
4229,8 4572,1	k e	1070 1072	1071	aF
4235,8 4578,2	k e	1103 1101	1102	m
4240,9 4584,2	k e	1132 1130	1131	aF
4276,1 4626,2	k e	1326 1328	1327	f
4285,6 4636,0	k e	1378 1374	1376	tf
4297,2 4650,5	k e	1441 1441	1441	f
4301,1 4655,2	k e	1462 1463	1463	m
4981,6	e	2870	2870	
4084,2 4090,1 4586,9 4991,8	q p k e	2909 2911 2910 2911	2910	m
4087,6 4093,5 4590,8 4631,2 4996,7	q p k i e	2932 2932 2929 2930 2931	2931	m
4595,9	k	2954	2954	tf
4097,8 4103,7 4114,4 4604,2 4644,8 5012,1	q p o k i e	2993 2993 2992 2993 2994 2992	2993	TF
4618,9	k	3061	3061	m

(**) Raie positive

On ne voit encore aucune raie vers 1620, ce qui permet en passant d'affirmer que notre carbure ne contenait aucune impureté éthyiénique.

3. *Propylallène* : C^6H^{10}.



$CH^2=C=CH-C^3H^7$.

Ce carbure a été préparé de la même manière que le précédent en remplaçant le bromure de méthylmagnésium par le bromure de *n*-propylmagnésium $C^3H^7.Mg.Br$ (voir Bouis, *loc. cit.*).

Le carbure obtenu doit être assez impur, car malgré plusieurs rectifications, il bout mal de 74° à 77°.

Cette impureté se traduit par l'apparition de raies qui n'appartiennent certainement pas à l'allénique : on trouve ainsi 2 raies *faibles* très rapprochées dans le domaine éthylénique, à 1643 et 1655 (?), alors que la raie éthylénique d'un carbure aliphatique est *toujours la plus forte du spectre.*

Nous n'avions pas assez de matière, dans le cas du propylallène pour faire des fractionnements et voir si l'intensité de ces raies parasites varie avec les fractions, mais nous avons pu faire cette étude sur le composé suivant, et observer une telle variation sur les fractions du butylallène. Ce résultat confirme l'attribution des raies de la région 1600 à des impuretés. Ici, la raie 1643 correspond à l'hexène-1, qui nous a donné directement 1642, nous attribuons la seconde à la présence d'un carbure à doubles liaisons conjuguées, en vertu de règles sur la conjugaison des liaisons que nous exposerons plus tard. Nous avons trouvé enfin dans le domaine acétylénique une raie *extrêmement faible* vers 1964, qui signale une impureté à triple liaison.

Spectre du propylallène

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4321,6	e(**)	195	198	F
4396,7	e	199		
4421,1	e	325	325	f
4432,0	e	381	381	f
4462,9	e	537	537	f
4465,1	e	548	548	f
4523,8	e	839	839	bande m
4531,2	e	875	875	
4534,8	e	893	893	f
4543,7	e	935	935	f
4547,9	e	956	956	f
4224,4	k	1042	1041	m
4565,4	e	1040		
4234,9	k	1098	1098	F
4577,5	e	1098		
4240,9	k	1132	1131	F
4584,5	e	1131		

La raie marquée e (**) est une raie positive.

Spectre du propylallène (*suite*)

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4270,3	k	1295	1296	f
4619,7	e	1297		
4627,0	e	1332	1332	tf
4632,0	e	1355	1355	tf
4638,6	e	1386	1386	tf
4298,2	k	1446	1445	F
4651,0	e	1444		
4974,0 ?	e	2840 ?	2840 env.	f
4982,4	e	2874	2874	aF
4587,2	k	2913	2912	aF bande
4992,0	e	2912		
4088,9	q	2940	2940	aF
4593,1	k	2940		
4998,8	e	2939		
4094,2	q	2974	2974	f
5007,4	e	2974		
4097,6	q	2992	2992	tF
4103,6	p	2993		
4114,6	o	2993		
4603,9	k	2992		
4644,7	i	2993		
5011,6	e	2991		
4126,1	o	3061	3001	m
4618,8	k	3061		
5029,8	e	3062		
		Raies des impuretés		
4694,7	e	1643		tf
4697,0	e	1654		tf
4766,0	e	1964		ttf

4. *Butylallène* : C^7H^{12}.



$CH^2=C=CH-C^4H^9$.

La préparation en a été effectuée comme pour le précédent suivant les indications de Bouis (*loc. cit.*). Le produit obtenu est impur. Eb. : 102°,5-105° ; il a été divisée en deux fractions dont les spectres ont pu être comparés : nous y avons retrouvé les mêmes raies, celles que nous attribuons à des impuretés étant plus intenses pour l'un des échantillons que pour l'autre.

On trouve une bande large dans la région éthylénique, signalant la présence de 2 ou 3 impuretés dont les raies sont trop rapprochées pour que le dédoublement en soit possible. Enfin, une raie extrêmement faible vers 1964 indique la présence d'une trace d'un composé acétylénique.

Spectre du butylallène

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4322,5 4307,2	e(**) e	191 202	196	F
4421,6	e	326	326	f
4443,7	e	440	440	tf
4464,8	e	547	547	f
4468,1	e	563	563	tf
4483,4	e	640	640	tf
4183,8 4517,6	k e	811 808	809	m
4189,6 4524,2	k e	843 841	842	m
4193,4 4529,4	k e	865 866	866	m
4202,7 4539,8	k e	917 917	917	f
4211,0 4550,4	k e	970 968	969	f
4219,0 4558,8	k e	1010 1008	1009	tf
4227,1 4569,2	k e	1055 1058	1056	f
4234,8 4577,8	k e	1098 1099	1099	F
4240,7 4584,8	k e	1131 1133	1132	F
4270,7 4619,3	k e	1296 1296	1296	m
4630,1	e	1345	1345	f
4644,8	e	1415	1415	f
4297,3 4650,6	k e	1441 1442	1441	F
4977,8	e	2855	2855	m
4983,0	e	2876	2876	m
4588,1 4991,5	k e	2916 ? 2910	2910	aF bande largeur 16
4592,7 4999,0	k e	2939 2940	2939	m
4598,1 5004,3	k e	2963 2963	2963	f
4097,9 4103,8 4114,6 4604,2 5012,1	q p o k e	2994 2993 2993 2992 2993	2993	F
4125,8 4619,0 5030,2	o k e	3060 3062 3064	3062	F

Raies des impuretés

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4693,6 4699,6	e e	1638 1665	1651	Bande t f
4766,5	e	1964	1964	ttf

La raie marquée e (**) est une raie positive.

5. *Diméthylallène* : C^5H^8.

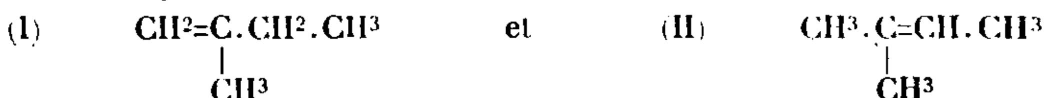
Ce carbure a été préparé par plusieurs auteurs, et en particulier par Albitzky (9) par l'action de la potasse alcoolique en tube scellé sur le dibromure du triméthyléthylène : $(CH^3)^2.CBr.CHBr.CH^3$. On doit penser, *a priori*, que le brome fixé sur le carbone tertiaire part le premier, en donnant le bromo-2-méthyl-3-butène-2 : $(CH^3)^2.C{=}CBr.CH^3$, puis qu'une action plus prolongée de la potasse donne l'allénique, et de fait l'action de la potasse a lieu en deux temps, une première molécule d'acide bromhydrique part facilement, la deuxième difficilement.

La succession des réactions est certainement plus compliquée, car nous avons pu constater la présence d'une quantité non négligeable d'isoprène; cela nous a conduits à étudier les diverses étapes de la préparation et les matériaux intermédiaires.

Triméthyléthylène : C^5H^{10}.

Nous avons préparé l'alcool amylique tertiaire $(CH^3)^2.C(OH).CH^2.CH^3$ par l'action de l'acétone ordinaire sur le bromure d'éthylmagnésium, puis nous l'avons déshydraté. Pour éviter autant que possible toute transposition, nous nous sommes adressés à un agent de déshydratation aussi doux que possible, une solution d'acide sulfurique à 10 0/0.

La déshydratation donne les deux carbures :


(I) $CH^2{=}C(CH^3).CH^2.CH^3$ et (II) $CH^3.C(CH^3){=}CH.CH^3$

le carbure II constituant de beaucoup la partie principale.

En effet, le liquide résultant de la déshydratation bout assez mal : la distillation débute vers 33°, puis le thermomètre monte très vite à 36°, et lentement ensuite jusqu'à 38° à la fin.

Nous avons pris le spectre de la fraction 36-38° ; le premier examen montre immédiatement deux raies dans la région 1600-1700 — la région éthylénique — une très intense à 1679, et une autre beaucoup plus faible à 1651. Sans nous préoccuper du reste du spectre, nous avons immédiatement pensé que ce fait était dû à la présence de 2 hydrocarbures, et nous avons essayé de les séparer par distillation. Une première rectification soignée nous a fait isoler une tête de 33° à 34°,5, et une queue de 36°,5 à 38°. Le spectre de la portion de tête contenait encore deux raies à 1679 et 1651, mais les intensités respectives avaient changé, l'intensité de la raie 1651 étant devenue presque égale à celle de la raie 1679. Les deux raies n'appartenaient donc pas au même corps (*), mais à deux corps

(9) Albitzky, *Chem. Central. Blatt.*, 1887, p. 1248.

(*) Il n'était pas impossible *a priori* qu'un même composé éthylénique ait deux raies voisines dans la région éthylénique. On ne connaît pas encore assez le mécanisme de l'effet Raman pour affirmer le contraire. D'ailleurs l'un de nous a lui-même trouvé à plusieurs reprises deux raies voisines pour des carbures acétyléniques dans la région 2200.

différents ; 1651 appartenant au corps le plus volatil et 1679 au corps le moins volatil. Comme des deux carbures possibles, c'est le méthyl-éthyl-éthylène-1 qui bout le plus bas, 1651 lui correspond, tandis que 1679 doit être attribuée au triméthyléthylène.

Nous avons alors recommencé la préparation et tenté un essai de séparation à l'aide d'une longue colonne de Crismer avec déphlegmateur, colonne très puissante. Sur 250 g. et après plusieurs tours de fractionnement, nous avons isolé environ 3 g. en tête, entre 32° et 33°, dont les constantes $n_D^{19} = 1{,}3785$ et P. Eb., étaient très voisines de celles : $n_D^{16} = 1{,}378$ et Eb. : 32°, qui ont été données par Walter et Wood (10) pour le méthyl-éthyl-éthylène.

Nous aurions pu croire que nous avions isolé ce carbure à l'état pur, mais le spectre Raman nous a enlevé toute illusion à ce sujet : *notre carbure contient encore près de 50 0/0 de triméthyléthylène*, car l'intensité de 1679 y est à peine inférieure à celle de 1651 ; ce résultat se voit nettement sur le spectre n° 9 de la planche 1.

Nous avons isolé ensuite une queue très importante entre 37°,2 et 38°,2, qui est le triméthyléthylène, pour lequel nous avons trouvé $n_D^{19} = 1{,}3870$, alors que Krapiwin (11) indique : Eb. : 37°,2 et $n_D^{19} = 1{,}3855$-$1{,}386$.

Son spectre montre qu'il contient encore du méthyl-éthyl-éthylène, mais en très petite quantité, car la raie 1651 est encore apparente, mais très faible. Le carbure de Krapiwin devait en contenir aussi, car son point d'ébullition est un peu bas et son indice un peu faible.

Dans un exemple comme celui-ci, le spectre Raman est certainement, et de beaucoup, le meilleur critérium de pureté ; il est à craindre qu'il nous montre l'impossibilité d'obtenir certains corps purs à quelques pour cent près. Voici les spectres :

Spectre du mélange triméthyl-éthylène et méthyl-éthyl-éthylène

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4434,1	e	391	391	tf
4443,6	e	440	440	f fl.
4453,2	e	488	488	tf fl
4460,9	e	528	528	f fl.
4176,9 4500,8	k e	771 770	771	aF
4516,1	e	801	801	tf
4534,1	e	888	888	f
4544,1	e	939	939	tf
4560,1	e	1015	1015	f
4574,2	e	1082	1082	m fl.
4278,0 4628,2	k e	1337 1337	1337	m

(10) Walter et Wood, *Chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 603.
(11) Krapiwin, *Chem. Central Blatt.*, 1910, I p. 1336.

Spectre du mélange triméthyl-éthylène et méthyl-éthyl-éthylène (*suite*)

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4287,0	k	1386	1385	aF
4638,2	e	1384		
4292,0	k	1413	1412	m
4644,1	e	1411		
4296,3	k	1436	1436	aF
4649,4	e	1436		bande t.
4299,7	k	1454	1454	m
4653,0	e	1453		
4696,3	e	1651	1651	aF
4702,2	e	1678	1678	m
4549,3	k	2730	2730	f
4576,7	k	2862	2861	m
4978,9	e	2860		
4581,5	k	2885	2885	m
4984,9	e	2884		
4588,7	k	2919	2921	F
4994,7	e	2923		
4593,0	k	2940	2940	m
4600,0	k	2972	2974	m
5008,1	e	2976		
4602,4	k	2984	2984	m
4622,2	k	3077	3077	m fl

Spectre du triméthyléthylène presque pur

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4407,0	e	253	253	tf bande fl.
4111,2	k	389	389	m
4433,2	e	388		
4120,6	k	443	444	m
4444,6	e	445		
4134,7	k	528	528	m
4461,0	e	528		
4176,0	k	766	767	aF
4509,2	e	767		
4516,5	e	803	803	f
4278,3	k	1338	1338	aF
4628,3	e	1338		
4286,5	k	1383	1383	aF
4638,2	e	1384		
4298,5	k	1447	1446	bande large aF
4651,5	e	1446		
4689,5	f	1678	1679	F
4702,4	e	1679		
4549,6	k	2732	2732	f

Spectre du triméthyléthylène presque pur (*suite*)

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4576,5 4979,2	k e	2861 2861	2861	F
4581,4 4985,1	k e	2885 2884	2885	f
4086,2 4102,0 4589,6 4994,6	q o k e	2923 2919 2924 2922	2922	TF bande larg. 20
4094,2 4600,4 5007,1	q k e	2971 2975 2972	2973	F bande larg. 12
4617,4	k	3055	3055	f
4696,8	e	1653	1653	f

Comparaison des deux spectres. — La comparaison des deux spectres nous permet d'attribuer les raies suivantes au triméthyléthylène :

253, 389, 444, 528, 767, 803, 1338, 1383, 1446, 1679, 2732, 2861, 2885, 2922, 2973, 3055;

Et les raies suivantes au méthyl-éthyl-éthylène :

488, 888, 939, 1015, 1082, 1412, 1651, 2940, 2984, 3077.

Bien entendu, le spectre de ce dernier est incomplet : en particulier la région 2800-3100 est trop encombrée pour que sur le spectre du mélange nous puissions relever sans risque de confusion toutes les raies qui appartiennent au méthyl-éthyl-éthylène.

Monobromure $(CH^3)^2$-C=CBr.CH^3.

Deux atomes de brome étant fixés sur la portion 36°,5-38°, nous avons enlevé une première molécule d'acide bromhydrique par action de la potasse alcoolique au bain-marie; cela nous a donné nn monobromure dont les constantes sont à peu près celles du corps déjà connu : Eb. : 118-119°, $d_4^{21} = 1,282$, $n_D^{21} = 1,4732$, R. M. = 32,62 (au lieu de 32,59 calc.), alors que Wohl (12) indique : Eb. : 119-120°, et $d_0^{20} = 1,3773$.

Nous en avons fait le spectre pour voir s'il s'agissait d'un corps unique, point important à élucider pour la compréhension de la suite de ce travail.

Spectre du bromo-méthyl-butène

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4402,2	e	228	228	m
4101,2 4421,6	k e	326 328	327	aF
4429,8	e	370	370	f
4441,4	e	420	420	f
4129,8 4454,8	k e	498 496	497	m

(12) Wohl, *D. Ch. G*, 1919, t. 52, p. 59.

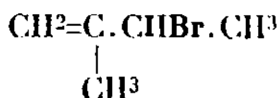
Spectre du bromo-méthyl-butène (*suite*)

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4142,8 4470,1	k e	574 573	574	F (liaison Br-C)
4516,5	e	803	803	f
4553,6	e	983	983	f
4229,4 4571,4	k e	1069 1069	1069	f
4257,1 4603,4	k e	1221 1221	1221	f
4283,9 4634,7	k e	1369 1367	1368	f
4287,6 4639,2	k e	1389 1389	1389	aF
4296,2 4648,4	k e	1436 1433	1435	m bande large aF
4300,8 4654,2	k e	1461 1458	1460	
4692,8	e	1635	1635	ttf (voir texte)
4699,8	e	1664	1664	F
4548,3	k	2726	2726	f
4576,2 4979,2	k e	2860 2862	2861	m
4580,1 4994,0	k e	2921 2920	2920	TF
4596,1	k	2954	2954	m
4602,3	k	2984	2984	aF bande l.
4605,6	k	2999	2999	m
4617,1	k	3053	3053	tf

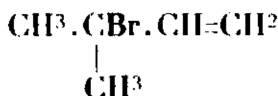
La seule raie pratiquement visible dans la région éthylénique est la raie 1664. Sa position montre que la fréquence Raman baisse quand on substitue un atome de brome à un atome d'hydrogène fixé sur l'un des carbones doublement liés du triméthylène. *C'est une règle générale que nous avons toujours vérifiée dans le cas des composés éthyléniques* (voir Bourguel, *loc. cit.*).

Si l'enlèvement de la première molécule BrH au dibromure $(CH^3)^2.CBr.CHBr.CH^3$ ne se produisait pas comme nous le pensons, deux autres monobromures seraient possibles ; or nos recherches sur les relations entre la fréquence caractéristique de la raie éthylénique et la constitution chimique sont suffisamment avancées pour que nous puissions affirmer *a priori* que les fréquences de la double liaison seraient pour ces corps :

un peu inférieure à 1650 pour :



un peu inférieure à 1640 pour :



Nous savons en effet que la fréquence correspondant à $CH^2{=}C.CH^2.CH^3$ est de 1651, et que la présence d'un atome de

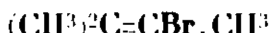


brome en position α aura pour effet d'abaisser ce chiffre de 5 à 8 unités, de même dans $CH^3.CH.CH{=}CH^2$ nous pouvons affirmer



que la fréquence de la double liaison sera 1642 (bien que nous n'ayons pas encore étudié ce carbure) et le Br en position α abaissera également ce chiffre de 5 à 8 unités — soit vers 1635- — C'est à ce composé que correspond la raie extrêmement faible que signale notre tableau, qui n'est visible que sur un cliché particulièrement fort ; en général nous ne signalons même pas des raies aussi faibles, qu'il est presque impossible de pointer.

Ainsi l'effet Raman nous prouve que le monobromure étudié a sûrement la constitution :



et qu'il contient tout au plus quelques pour cent de l'isomère.



Nous reviendrons plus loin sur ce résultat.

Diméthylallène.

Essai de préparation par la quinoléine.

Un premier essai fut tenté en traitant directement le dibromure par la quinoléine, pour éviter les ennuis du tube scellé quas indispensable dans le cas de la potasse alcoolique. D'ailleurs Harries (13) avait indiqué que l'on pouvait employer ce réactif.

La quinoléine réagit facilement, bien qu'une partie du dibromure soit seulement transformée en monobromure ; on obtient avec un rendement de 25 0/0 environ un liquide bouillant entre 35° et 36°,5, alors qu'Albitzky (*loc. cit.*) indique 40,5-41°,5 pour le diméthylallène obtenu par la potasse.

Disons tout de suite que ce liquide *ne contient pas du tout de diméthylallène*, aussi l'appellerons-nous par la suite : pseudo-diméthylallène. Voici son spectre :

(13) HARRIES *Ann. der Chem.*, 1911, t. **383**, p. 175.

Spectre du pseudo-diméthylallène

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4408,0	e	258	258	tf
4413,5	e	286	286	tf
4433,6	e	389	389	f
4440,8	e	426	426	tf
4444,7	e	446	446	f
4135,2	k	529	529	m
4461,2	e	529		
4176,0	k	766	766	aF
4509,3	e	767		
4516,2	e	802	802	tf
4199,6	k	900	899	m bande
4536,2	e	899		
4209,2	k	954	953	f
4547,2	e	953		
4215,6	k	990	991	tf
4555,2	e	991		
4230,1	k	1071	1070	m
4571,1	e	1070		
4270,5	k	1295	1295	aF
4619,3	e	1295		
4278,8	k	1341	1339	m
4628,4	e	1338		
4287,1	k	1386	1385	aF
4638,0	e	1383		
4294,0	k	1424	1425	aF bande f, l.
4647,0	e	1425		
4299,3	k	1453	1453	m
4653,2	e	1453		
4333,4	k	1641	1640	TF
4671,9	g	1640		
4681,2	f	1640		
4693,7	e	1639		
4702,4	e	1679	1679	aF
4550,1	k	2734	2734	f
4576,9	k	2864	2864	aF
4980,2	e	2865		
4985,2	e	2885	2885	tf
4085,4	q	2918	2920	F bande larg. 20
4589,2	k	2920		
4994,1	e	2920		
4094,8	q	2974	2974	m bande larg. 15
4601,0	k	2974		
5008,0	e	2976		
4101,6	q	3015	3014	F
4117,9	p	3014		
4608,9	k	3015		
5017,0	e	3012		
4114,2	q	3090	3093	aF
4121,2	p	3096		
4131,8	o	3094		
4625,1	k	3090		

On voit immédiatement deux raies dans la région 1600-1700 : 1640 (1639 ?) et 1679; la raie 1640 est extraordinairement intense. Or, les alléniques précédents, et en particulier l'allène et le méthylallène, n'avaient aucune raie dans cette région, il était donc vraisemblable que ces raies n'appartenaient pas au diméthylallène. Et en effet,

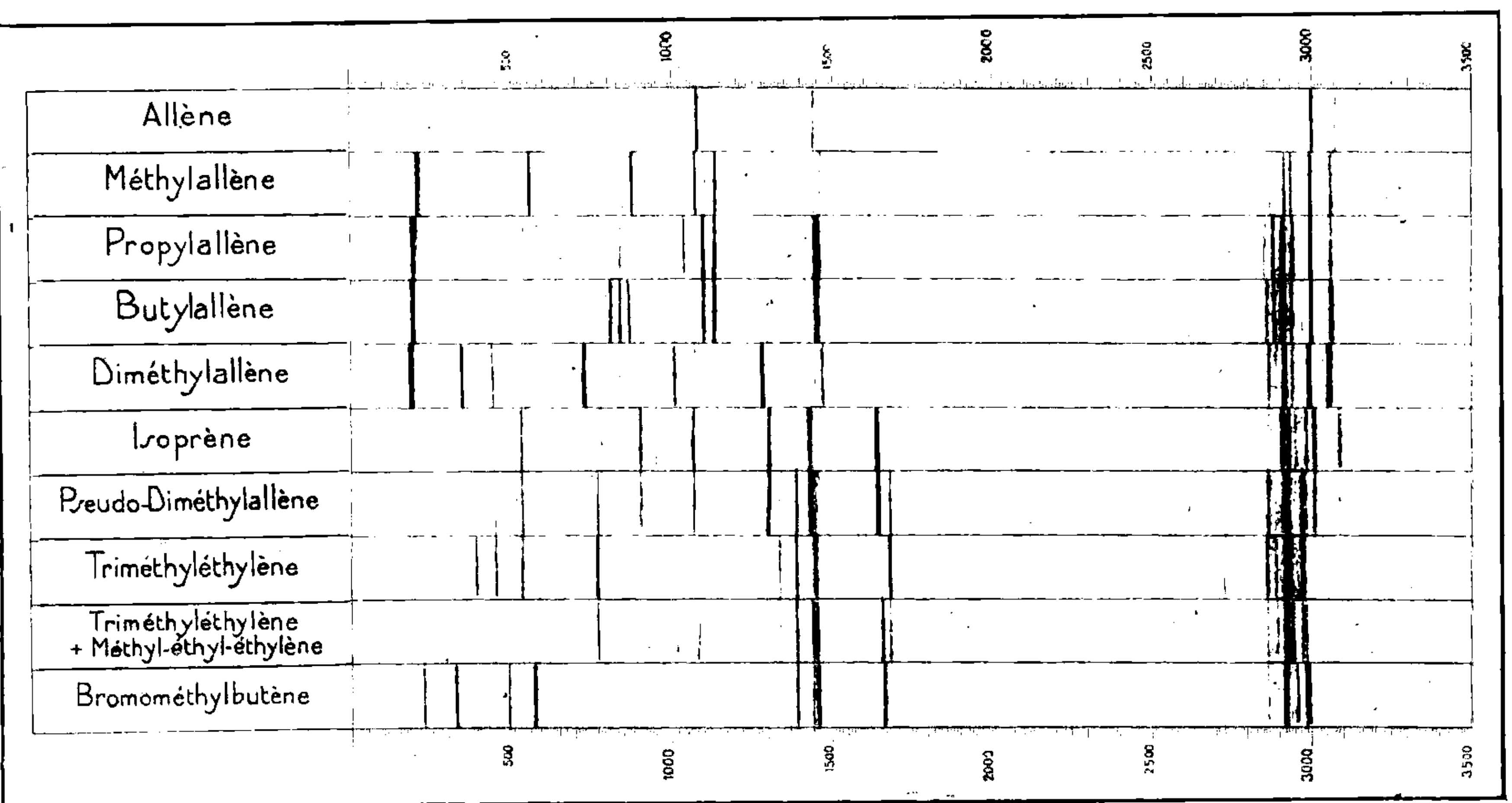

500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
Allène
Méthylallène
Propylallène
Butylallène
Diméthylallène
Isoprène
Pseudo-Diméthylallène
Triméthyléthylène
Triméthyléthylène
+ Méthyl-éthyl-éthylène
Bromométhylbutène

PLANCHE I.

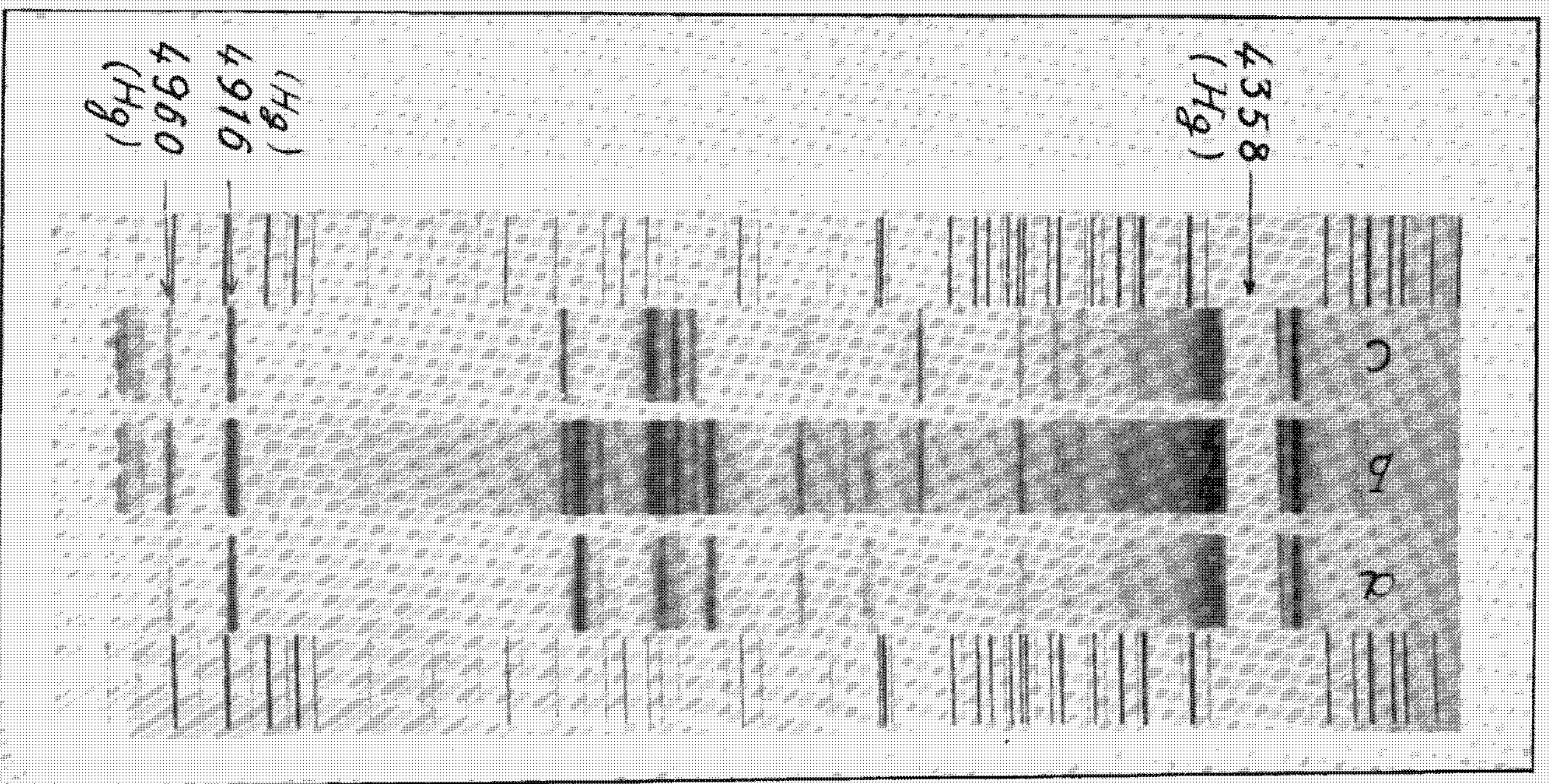


Planche II.

a) Spectre de l'isoprène. *b*) Spectre du pseudo-diméthylallène. *c*) Spectre du triméthyléthylène.

La radiation excitatrice principale est la radiation 4358.3 du mercure; elle est masquée sur la gauche du cliché par un petit écran ainsi que son satellite 4347. A droite on trouve encore 2 raies du mercure 4916 et 4960; toutes les autres raies sont des raies Raman; quelques-unes sont accompagnées de satellites dus à 4347 et à 4339.

1640 correspond à l'isoprène et 1679 au triméthyléthylène; si l'on examine ensuite les autres raies, on voit qu'elles appartiennent toutes, soit à l'un, soit à l'autre de ces deux carbures.

Nous avons déterminé à nouveau le spectre de l'isoprène, déjà publié par MM. Dadieu et Kohlrausch (14), sur un échantillon de la Société Kodak (Eb. : 33,8-35°,4 ; n_D^{19} 1,414, $d_4^{21} = 0,672$). Cet échantillon contient des traces de triméthyléthylène, ainsi que le montre la présence de la raie 1679 dans son spectre.

Spectre de l'isoprène

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4413,4	e	286	286	f
4440,5	e	423	423	f
4135,2 4461,3	k e	529 529	529	m
4511,5	e	778	778	f
4200,0 4536,6	k e	902 901	901	m bande large
4208,8 4547,0	k e	952 952	952	f
4215,8 4555,4	k e	992 992	992	f
4229,7 4571,6	k e	1070 1070	1070	m
4270,6 4305,5 4619,0	k i e	1296 1297 1295	1296	aF
4287,5 4639,0	k e	1388	1388	f
4294,7 4647,0	k e	1427 1425	1426	aF bande large
4334,1 4671,8 4681,4 4693,8	k g f e	1640 1639 1641 1640	1640	TF
4577,0	k	2864	2864	f
4586,2	k	2908	2908	m
4591,0	k	2930	2930	m
4007,2 4602,5	q k	2989 2984	2986	m
4101,2 4608,3	q k	3013 3012	3012	F
4113,9 4625,3	q k	3089 3091	3090	aF
	Raies appartenant au triméthyléthylène			
4509,5	e	769	769	f
4702,0	e	1677	1677	f

(14) Dadieu et Kohlrausch, *D. ch. G.*, 1930, t. **63**, p. 1663.

Si maintenant nous comparons les spectres du pseudo-diméthylallène, à ceux du triméthyléthylène et de l'isoprène, nous avons le tableau suivant :

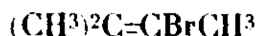
Isoprène		Pseudo-diméthylallène	Triméthyléthylène
D. et K.	B. et P.		
		258	253
289	286	286	
		389	389
423	423	426	
		446	444
530	529	529	538
		706	767
779	778		
		802	803
899	901	899	
954	952	953	
994	992	991	
1070	1070	1070	
1291	1296	1295	
		1339	1338
1380	1388	1385	1383
1420	1426	1425	
		1453	1446
1636	1640	1640	
		1679	1679
		2734	2732
		2864	2861
		2885	2885
	2908		
2920		2920	2922
	2930		
		2975	2973
2983	2986		
3010	3012	3014	
			3055
3083	3090	3093	

Cette comparaison montre que toutes les raies du spectre du pseudo-diméthylallène appartiennent, soit à l'un, soit à l'autre des deux carbures indiqués : isoprène et triméthyléthylène ; il n'y a donc pas de diméthyl-allène dans le mélange.

Les spectres 6, 7, 8 de la planche I montrent bien ce résultat ; comme ces spectres sont seulement dessinés, nous donnons sur la planche II la reproduction photographique d'un cliché où nous avons le spectre du pseudo-diméthylallène encadré de ceux de l'isoprène et du triméthyléthylène ; on voit que toutes les raies du spectre central sont, soit dans le spectre inférieur, soit dans le spectre supérieur.

Remarques sur la formation d'isoprène et de triméthyléthylène.

a) L'origine de l'isoprène se conçoit aisément *a priori* ; il y a pourtant une difficulté, car le monobromure intermédiaire n'a pas l'une des deux constitutions que laisserait prévoir cette formation d'isoprène : nous avons montré plus haut qu'il se compose quasi uniquement de la forme :



$$(CH^3)^2C{=}CBrCH^3$$

Nous sommes donc amenés à penser que le produit primaire de la réaction est le diméthyl-allène; **le seul carbure que ce bromure puisse donner directement,** *puis que le carbure allénique est isomérisé en érythrénique par la quinoléine.* **Il est d'ailleurs vraisemblable que cette isomérisation a lieu en même temps que l'arrache-**

ment de la molécule d'acide bromhydrique sur la molécule allénique naissante.

De toute façon, cette orientation sélective sous l'influence de la quinoléine est curieuse.

b) La présence de triméthyléthylène se conçoit plus difficilement. Mais puisqu'elle est indéniable, nous sommes obligés de reconnaître que *la base tertiaire peut : et enlever 2 BrH, et enlever 2 Br*; à notre connaissance, une pareille réaction n'avait jamais été signalée.

A vrai dire, cette réaction, pour curieuse qu'elle soit, ne nous a pas surpris, car l'un de nous, dans son travail sur la préparation des carbures acétylèniques par l'amidure de sodium (15) avait déjà signalé que ce dernier réactif pouvait, comme ici la quinoléine, ou bien enlever 2 BrH, ou bien enlever 2 Br, aux composés dibromés tels que le phényl-1-dibromo-1.2-éthane $C^6H^5.CHBr.CH^2Br$ ou le dibromo-2.3-octane. Or, l'amidure de sodium présente une parenté évidente avec les amines. Il ne serait pas étonnant que cette réaction soit générale ; en tout cas, elle mérite d'être reprise pour savoir en particulier ce que devient la quinoléine ou l'amidure.

Signalons pour terminer que sans la *spectrographie Raman, la présence de triméthyléthylène aurait été beaucoup plus difficilement reconnue.*

Diméthylallène.

Préparation par la potasse.

Ayant donc échoué dans notre essai de préparation par la quinoléine, nous sommes revenus à la potasse alcoolique, que nous avons fait réagir à 120° et en vase ouvert sur le monobromure éthyiénique. La réaction est très lente, et en 15 jours de chauffage continu, 100 grammes de monobromure nous ont donné seulement 4 grammes de carbure. Pour éviter l'abaissement du point d'ébullition de la potasse alcoolique, tous les jours nous séparions par distillation les quelques décigrammes de carbure formé avec un pen d'alcool.

Le carbure ainsi obtenu a des constantes qui rappellent beaucoup celles du carbure obtenu par Albitzky (*loc. cit.*) avec le même réactif employé en tube scellé :

Albitzky	B. et P.
Eb. 40°5-41°5	Eb. 39°8-41°8
d_4^{0} 0.6940	d_4^{23} 0.6819
	n_D^{19} 1.4205

Son spectre est le suivant :

(15) M. Bourguel, *Ann. de Chim.*, 1925, t. 3, p. 191.

Spectre du diméthylallène

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4393.3	e	187	187	TF
4425.6	e	348	349	aF
4444,1	e	442	442	m
4500,8	e	726	726	F
4526,8	e	848	848	f
4557,8	e	1004	1004	f
4571,2	e	1068	1068	f
4597,0	e	1191	1191	f
4617,2	e	1286	1286	F
4635.0	e	1369	1369	f
4649.3	e	1438	1438	f
4656.8	e	1470	1470	m
4546.5	k	2718	2718	f
4576,2 4978,6	k e	2860 2859	2860	m
4582,0	k	2888	2888	f
4587.8 4992.7	k e	2916 2915	2916	F bande large
4593.5 4998,8	k e	2942 2939	2941	m
4602.9 5010.5	k e	2987 2986	2987	TF
4616.9 5026,5	k e	3053 3049	3051	TF
		Raies appartenant aux impuretés		
4693.8	e	1639	1639	f
4767,0	e	1966	1966	tf

On constate que ce spectre contient encore la raie 1639, qui est de beaucoup la raie la plus intense de l'isoprène, mais elle est faible ici. *Ce diméthylallène contient donc encore quelque peu d'isoprène, que l'on doit attribuer* — ainsi qu'il a été expliqué plus haut — *à une isomérisation de l'allènique par la potasse.*

Une raie très faible vers 1966 vient encore, comme dans le cas du propylallène et du butylallène, nous indiquer la présence de traces d'une impureté acétylénique.

Observations sur les spectres des carbures alléniques.

On voit sur la planche I que, ni l'allène, ni les alléniques n'ont de raie vers 1600. Ceci est bien conforme aux prévisions de M. Cabannes.

Dans l'allène la valeur expérimentale 1073 se rapproche assez de la valeur calculée au début de ce mémoire, soit 1150. Toutefois la

divergence est assez importante et on a bien souvent de meilleures coïncidences dans les calculs *a priori* des fréquences de vibrations des molécules simples (15). L'hypothèse la plus simple consiste à admettre que la force de liaison de deux atomes de carbone doublement liés varie, ce qui revient à dire que le coefficient de proportionnalité f (voir le calcul au début du mémoire) n'est pas le même dans les carbures éthyléniques et dans l'allène. Que f varie, cela est hors de doute, l'un de nous a justement donné la valeur de variation de f pour de nombreux composés éthyléniques dans une note récente (16).

Pour le propylène la valeur de f est la suivante :

$$f = 4\pi^2\nu^2 \frac{m}{2} \cdot \frac{c^2}{N}$$

où c est la vitesse de la lumière et N le nombre d'Avogadro (17).

$$f = 9{,}53 \cdot 10^5$$

(rappelons que f représente la force de rappel des deux atomes pour une amplitude toute théorique de 1 cm.).

Pour l'alène on aurait :

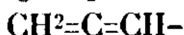
$$f' = 4\pi^2\nu^2\, m \cdot \frac{c^2}{N} = 8{,}05 \cdot 10^5$$

La variation serait importante, plus de 15 0/0 de sa valeur.

Cette variation serait une diminution, c'est bien le sens que laisse prévoir l'influence réciproque de deux liaisons non saturées l'une sur l'autre quand on a deux liaisons conjuguées (liaisons en β) (travail non encore publié) ; la fréquence de chacune des deux diminue souvent assez fortement. Il est naturel qu'elle diminue encore plus quand elles sont en α.

Autres carbures. — Les trois carbures normaux conservent une et même deux raies fortes voisines de celle de l'allène. La fixité de leur position quand les radicaux liés au groupement allénique varient, donne à penser qu'elles sont conséquence du groupement allénique, d'autant plus que les carbures et les chaînes saturées n'ont pas de raies à beaucoup près aussi intenses dans cette région.

Cela revient à dire que le groupement allénique



$CH^2{=}C{=}CH-$

vibre indépendamment du reste de la molécule. On sait que c'est le cas de nombreux groupements fonctionnels.

En dehors de ces raies voisines de 1100, nos carbures présentent encore :

a) Sauf dans l'alène une raie très forte vers 200, région où aucun carbure aliphatique n'a donné de raie intense jusqu'ici ;

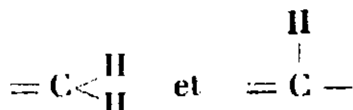
(15) Voir en particulier la coïncidence du calcul des fréquences du triméthylène, calcul qui donne 857 et 1212 alors que l'expérience donne 867 et 1188 ; LESPIEAU, BOURGUEL, WAKEMAN, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. **51**, p. 400.

(16) BOURGUEL, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1736.

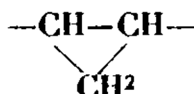
(17) K. W. F. KOHLRAUSCH, *loc. cit.*, p. 154.

b) Dans la région des liaisons C-H, deux raies fixes et intenses très proches de 3000 et de 3065.

On trouve toujours ces raies dans les carbnres éthyléniques; par exemple dans les carbures 1-éthyiéniques, on a 3002 et 3081 en moyenne, du propylène au nonène inclus, dans les carbures 2-éthyléniques 3081 disparaît, il ne reste que 3000 environ. Toutefois ces raies ne caractérisent pas absolument les hydrogènes des groupements.



car nous avons montré avec MM. Lespieau et Wakeman que le noyau du cyclopropane :



possédait aussi ces raies. On ne peut donc tirer de leur présence qu'une probabilité d'existence de doubles liaisons.

N° 101. — Sur les variations thermiques des poids moléculaires des halogènes; par A. JOUNIAUX.

(7.5.1932.)

L'étude systématique de l'influence de la température sur les grandeurs moléculaires du chlore, du brome et de l'iode, montre que la molécule, formée aux températures très basses par le jeu d'une réaction endothermique, se dissocie progressivement en atomes libres avec dégagement de chaleur. Si ces halogènes ne permettent que de délimiter les zones de condensation réversible et de dissociation, ils n'en constituent pas moins des cas particuliers d'une même règle générale qui s'étend à tous les éléments étudiés.

Je me propose en ce mémoire d'étudier systématiquement l'influence de la température sur les grandeurs moléculaires du chlore, du brome et de l'iode. Il était intéressant de vérifier si ces métalloïdes se plient à la règle énoncée (1) à propos des éléments dont les points de fusion et d'ébullition sont notablement différents dans l'échelle thermique.

I. Chlore — En des recherches devenues classiques, Mathias Pier (2) a montré par ses déterminations de densités de vapeur Δ, à la pression atmosphérique, que la molécule de chlore, sensiblement biatomique entre 200 et 1450° centigrades, subit aux températures supérieures à 1500°, une dissociation progressive. Voici du reste, les résultats de Pier avec les valeurs calculées du poids moléculaire M aux températures *t* :

t	Δ	$M = 28{,}94\,\Delta$	t	Δ	$M = 28{,}94\,\Delta$
200°	2,451	70,93	1670	2,437	70,5
300	2,449	70,9	2000	2,328	67,3
1000	2,449	70,9	2340	1,837	53,2
1450	2,449	70,9			

De son étude sur les propriétés physiques du chlore, étude qui a porté notamment sur le diamètre de la courbe des densités, le volume limite, la courbe des tensions de vapeur, etc., Pellaton (3) a pu conclure que la molécule était biatomique au moins entre 15° et la température critique fixée à 144°.

Les mesures de Jacquerod et Tourpaïan (4), faites avec toute la précision dont est susceptible la technique moderne, donnent 3,214 g. pour le poids de 1 litre de chlore à 0° et à 760 mm. Le poids moléculaire serait donc 70,56, nettement inférieur à la grandeur normale 70,90 : il faut en conclure qu'à 0°, la molécule de chlore éprouve un commencement de dissociation.

D'après Knietsch (5), les tensions de vapeur du chlore s'expriment entre 0° et — 33°,6, par la formule :

$$p_{mm} = 760 + 32{,}9127\,(t + 33{,}6) + 0{,}810597\,(t + 33{,}6)^2$$

L'équation de Clapeyron-Clausius :

$$L = \frac{T}{E}\,u'\,\frac{dp}{dt}$$

donne, en particulier à — 33°,6 cent., soit 239°,4 abs. :

$$L = \frac{239{,}4 \times 22{,}41 \times 32{,}9127 \times 13{,}5956}{426 \times 2 \times 35{,}45} = 79{,}4$$

La formule de M. de Forcrand :

$$K = 10{,}1 \log T - 1{,}5 - 0{,}009\,T + 0{,}0000026\,T^2$$

devient, pour $T = 239°4$: $K = 20{,}5235$

La règle de Trouton : $\frac{ML}{T} = K$ permet de calculer qu'au point d'ébullition du chlore : $M = 61{,}9$.

Ce résultat est confirmé par les recherches plus récentes de Trautz et Gerwig (6) représentant les tensions de vapeur du chlore liquide entre — 79° et — 34°,8 par la formule :

$$\log p_{mm} = -\frac{1085}{T} + 7{,}433$$

A — 34°,8, l'équation de Clapeyron devient :

$$L = \frac{22{,}41 \times 1085 \times 2{,}302585 \times 13{,}5956}{2 \times 35{,}45 \times 426} \times \frac{750}{238{,}2} = 79{,}3$$

La formule de M. de Forcrand donne à cette température : K = 20,5108 et la règle de Trouton : M = 61,6.

De même, à — 78°,9, on aurait suivant un calcul analogue : L = 86,9 et : K = 19,96 d'où : M = 44,5.

Enfin Henglin, Rosenberg et Muchlinski (7) ont montré que leurs déterminations expérimentales entre — 103°,1 et — 78°,6 étaient représentées par la formule :

$$\log p_{mm} = -\frac{1160}{T} + 7,773$$

D'après cette formule, on aurait : à — 78°,9 : L = 87,8 et K = 19,96 d'où : M = 44,1 :
et à — 103°,1 (point de fusion) : L = 93,5 et K = 19,57 d'où : M = 35,5.

Ces nombreuses déterminations des tensions de vapeur du chlore entre les points de fusion et d'ébullition démontrent que la molécule liquide subit par abaissement de température une dépolymérisation tellement rapide qu'elle n'est plus que formée d'un seul atome à — 103°,1.

Il m'a d'ailleurs été possible de vérifier ces résultats numériques en calculant le poids moléculaire M du chlore liquide :

1° *Par la méthode des tensions superficielles.* D'après les travaux de Pellaton (3), la température critique du chlore est 144° centigrades. Cette donnée acquise, la formule de Eötvös-Ramsay permet de fixer les valeurs de M aux températures centigrades *t* auxquelles Johnson et Mac Intosh (8) ont fait leurs déterminations de tensions superficielles. Voici les résultats de ce calcul :

t	$\gamma(MV)^{2/3}$	M	t	$\gamma(MV)^{2/3}$	M
— 35°3	337,0	40,35	— 56,9	380,1	40,20
— 44,5	356,8	40,03	— 61,5	390,6	40,10
— 49,5	366,3	40,01			

2° *Par la cryoscopie dans des solvants déterminés.* En le tableau suivant, j'ai indiqué : dans la 1re colonne, le nom du solvant; dans les 2e et 3e, sa température centigrade *t* et sa chaleur latente L de fusion; dans la 4e, les valeurs du coefficient d'abaissement à l'origine déduites des courbes de fusibilité des binaires pauvres en chlore; enfin, dans la 5e, les résultats du calcul de M par la formule de Raoult-Van't Hoff : $M = \frac{0,02\,T^2}{L\,(C/P)_0}$.

Solvant	t	L	$(C/P)_0$	M
Cl^4Sn	— 32°	8,4	2,05 (9)	66,8
CCl^4	— 22,5	4,1	4,6 (9)	66,5
$TiCl^4$	— 30	11,7	1,57 (9)	64,2
SO^2Cl^2	— 54,1	14,3	1,15 (10)	58,3
SO^2	— 75,2	30,6	0,52 (10)	38,0
$C^6H^5CH^3$	— 94,5	11,5	1,52 (11)	30,4

La parfaite concordance de tous les résultats numériques obtenus par des méthodes bien différentes, est mise en évidence par le graphique ci-dessous tracé en portant en abscisses les températures centigrades et en ordonnées les poids moléculaires correspondants.

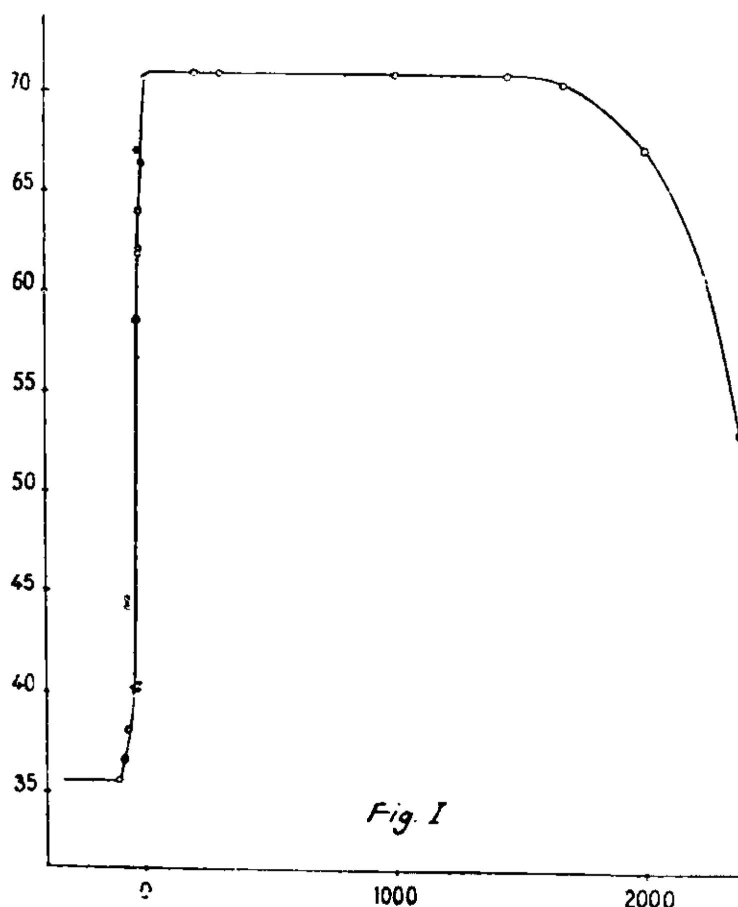


Fig. I

Le lieu des points représentatifs dessine une courbe en cloche qui illustre la conclusion suivante. Monoatomique à son point de fusion (— 103°), la molécule de chlore subit, par élévation de température, une condensation rapide qui l'amène à être totalement biatomique vers 50° centigrades; elle conserve sa biatomicité jusqu'à 1500° environ pour éprouver aux températures supérieures une dépolymérisation progressive qui n'est complète qu'au delà de 2500°.

II. Brome. — Les variations thermiques du poids moléculaire du brome sont calquées, comme il fallait s'y attendre, sur celles du chlore.

Permann (12) a démontré par l'étude des densités de vapeurs, que la molécule correspondait à la formule Br^2 entre le point d'ébullition, soit 58°,4 et 280°. Crafts (13) a observé que cette densité de vapeurs se maintenait constante jusque vers 800° et ne commençait à décroître qu'à partir de cette température. Enfin, Meyer et Zublin (14) ont reconnu qu'elle oscille entre 3,78 et 3,64 vers 1570° (la moyenne, soit 3,71, correspond à un poids moléculaire 109,6). Au reste, voici quelques résultats numériques :

t	M	t	M
800°	159.7	1000	153.9
850	159	1050	150.3
900	157,6	1570	109,6
950	156		

Les déterminations directes de Berthelot et Ogier montrent qu'à la température d'ébullition du brome, la chaleur latente de vaporisation est de 43 Cal.,75. A cette même température, d'après M. de Forcrand, K = 21,258. La règle de Trouton donne dès lors :

$$M = \frac{KT}{L} = \frac{21,258 \times 331,4}{43,75} = 161$$

A son point d'ébullition, la molécule de brome est biatomique.

A la température de fusion, soit $-7°,3$, on a : K = 20,776.

D'autre part Hengiin, Rosenberg et Muchlinski (7) ont montré en s'appuyant sur les observations de Ramsay-Young, d'Isnardi et de Cuthbertson, que les tensions de vapeur du brome liquide sont représentées par la formule :

$$\log p_{mm} = -\frac{2543}{T^{1.088}} + 7,503$$

et calculent qu'au voisinage du point triple, la chaleur de vaporisation du liquide est de 48 Cal.,4. La règle de Trouton donne dans ces conditions :

$$M = \frac{20,776 \times 265,4}{48,4} = 113,9$$

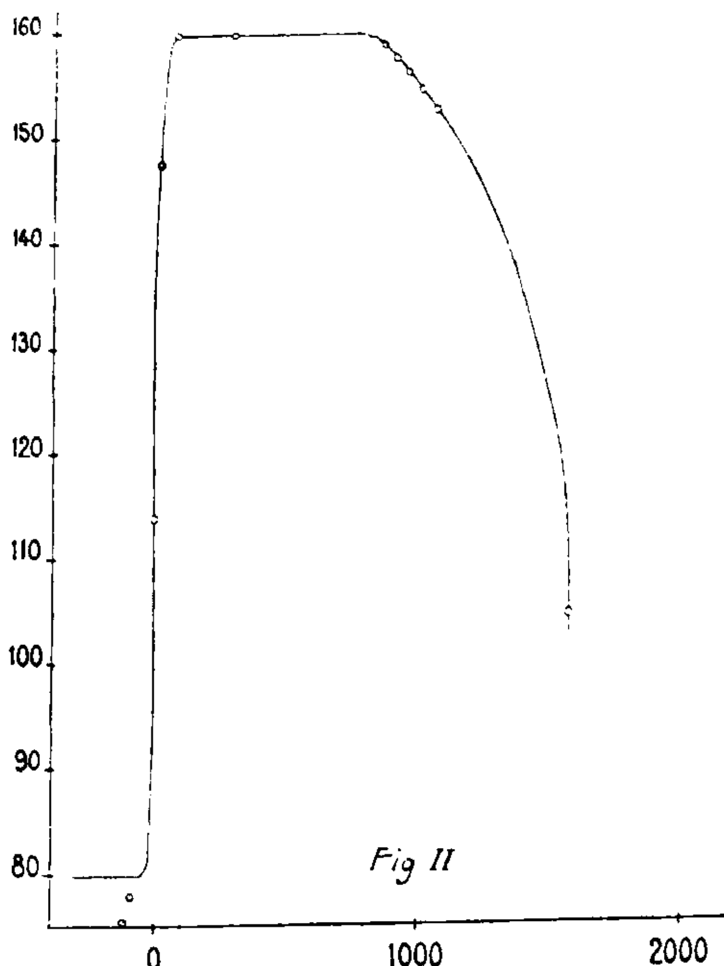


Fig II

Enfin, le poids moléculaire du brome est fixé par quelques expériences cryoscopiques : je n'ai pu que former le tableau suivant dans lequel les notations employées sont identiques à celles indiquées précédemment :

Solvant	*t*	L	$(C/P)_0$	M
$SbCl^3$	– 3°	8,17	1,267 (15)	147,1
CH^3OH................	— 97,1	23,7	0,332 (11)	78,7
C^2H^5OH	— 115	24	0,298 (11)	69,8

Aux températures inférieures à — 97° centigrades, la molécule de brome est certainement monoatomique.

Le lieu des points représentatifs obtenus dessine une courbe en forme de cloche dont l'allure générale rappelle celle qui est présentée par le chlore.

III. Iode. — Les nombreuses déterminations de Sainte-Claire Deville et Troost (16), Crafts et Meier (17), V. Meyer (18), Troost (19), etc..., démontrent que sous la pression normale, la densité de vapeurs de l'iode reste voisine de la valeur théorique entre 250 et 700° environ : dans cet intervalle de températures, la molécule est biatomique. Au delà, la densité gazeuse décroît, indiquant une dissociation progressive. Voici du reste, quelques résultats numériques :

t	Δ	M	*t*	Δ	M
250°	8.70	251.7	1030°	7.02	203
440	8.70	251.7	1250	5.65	163.5
586	8.71	252	1390	5.30	153.3
830	8,10	234,4	1470	5.06	146,4

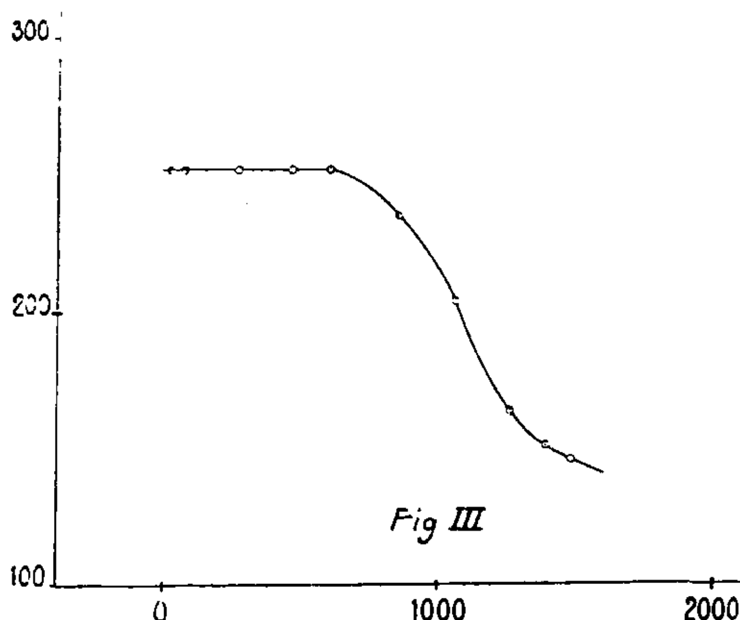
Des mesures du coefficient de dissociation, on a pu en utilisant les formules de la mécanique chimique, calculer les chaleurs de formation A des molécules à partir des atomes. C'est ainsi qu'a été formé avec les halogènes, le tableau suivant :

	Température	Coefficient de dissociation	A en cal.
Chlore....................	1670°	1 0 0	113
Brome....................	1050	6 0 0	57
Iode....................	1300	66 0 0	35

Les déterminations du poids moléculaire de l'iode par tonométrie dans l'éther éthylique (bouillant à 34°,9) et le sulfure de carbone (bouillant à 46°,2) exécutées par Sakurai (20), les résultats de Beckman (21) sur l'ébullioscopie dans le phosgène (bouillant à 8°,2) et le chlorure d'étbyle (bouillant à 12°,5), enfin les nombres obtenus par Beckman et Faust (22) sur la cryoscopic dans l'iodure de méthylène (fusible à 4°), démontrent qu'entre 0° et 50° centigrades, la molécule d'iode est biatomique.

Il m'a été impossible de descendre plus bas dans l'échelle des températures : on sait qu'une très grande différence entre les points de fusion des composants d'un mélange binaire rend généralement impossible la fixation de l'eutectique, la courbe de fusibilité commençante étant sensiblement tangente aux axes 0 et 100 des ordonnées ; par ailleurs, il faut nécessairement éliminer les cas où

le corps dissous est susceptible de donner avec un solvant déterminé soit une série ininterrompue, soit deux ou plusieurs espèces de cristaux mixtes, parce que les lois de Raoult n'y sont pas applicables; enfin, la propriété que possède l'iode de jouer vis-à-vis de certains de ses dissolvants le rôle d'associant, de se partager bien souvent entre le liquide bouillant et la vapeur émise, de se dissoudre dans l'air en particulier en occasionnant un relèvement apparent de la tension de vapeur, restreint encore la légitimité d'utilisation des méthodes cryoscopique et tonométrique. Pour ces raisons, il ne m'a été possible que de tracer le graphique ci-dessous indiquant les variations thermiques du poids moléculaire de l'iode.



Ce travail complète heureusement l'étude générale que j'ai consacrée aux variations des poids moléculaires des éléments chimiques dans les limites thermiques expérimentalement réalisables.

Si certains métaux tels que le mercure, le magnésium, le plomb, ne permettent que de tracer les zones d'irréversibilité et d'apathie réactive, d'autres comme l'or, l'argent, le zinc, le cadmium, le thallium, fixent la région thermique dans laquelle la formation de la molécule est endothermique; le cuivre amorce même la courbe de dépolymérisation. Avec les éléments qui prennent place à la limite indécise des métaux et des métalloïdes tels que le tellure, l'antimoine, le bismuth, il est possible de préciser le diagramme général dans presque toute son étendue. Les halogènes ne permettent que de délimiter exactement les zones de condensation réversible et de dissociation; l'iode présente seulement la région de désintégration moléculaire, mais sa courbe d'équilibre accuse un point d'inflexion que l'expérience permet de situer nettement.

Tous les éléments étudiés constituent des cas particuliers d'une même règle générale qui peut s'énoncer ainsi : la molécule formée aux températures inférieures par le jeu d'une réaction endother-

mique se dissocie progressivement en atomes libres avec dégagement de chaleur.

Il apparaît donc qu'à une température suffisamment élevée, tous les éléments sont à l'état d'atomes. Cette conclusion est corroborée par l'analyse spectrale montrant que les astres les plus chauds sont formés de corps ayant une structure élémentaire, alors que la constitution des étoiles rouges à spectres de bandes, est plus complexe.

(Faculté des Sciences de Lille.)

BIBLIOGRAPHIE.

(1) A. JOUNIAUX, *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. **39**, p. 150.
(2) MATHIAS PIER, *Z. physik. Chem.*, 1908, t. **62**, p. 417.
(3) PELLATON, *J. Chim. phys.*, 1915, t. **13**, p. 426.
(4) JACQUEROD et TOURPAÏAN, *J. Chim. phys.*, 1913, t. **11**, p. 3 et 269.
(5) KNIETSCH, *Ann. Chem.*, 1890, t. **259**, p. 124.
(6) TRAUTZ et GERWIG, *Z. anorg. Chem.*, 1924, t. **134**, p. 417.
(7) HENGLIN. ROSENBERG et MUCHLINSKI, *Z. Physik.*, 1922, t. **11**, p. 1.
(8) JOHNSON et MAC INTOSH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1909, t. **31**, p. 1138.
(9) BILTZ et MEINECKE, *Z. anorg. Chem.*, 1923, t. **131**, p. 10.
(10) TETTA VAN DER GOOT, *Z. physik. Chem.*, 1913, t. **84**, p. 432.
(11) MAAS et MAC INTOSH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1912, t. **34**, p. 1281.
(12) PERMANN, *Proc. Roy. Soc. London*, 1891, t. **48**, p. 45.
(13) CRAFTS, *C. R.*, 1880, t. **90**, p. 184.
(14) MEYER et ZUBLIN, *D. ch. G.*, 1880, t. **13**, p. 405.
(15) MOLES, *Z. physik. Chem.*, 1915, t. **90**, p. 77.
(16) TROOST, *Ann. Chim. et Phys.*, 1860, t. **58**, p. 257.
(17) CRAFTS et MEIER, *C. R.* 1880, t. **90**, p. 690.
(18) V. MEYER, *D. ch. G.*, 1880, t. **13**, p. 394.
(19) TROOST, *C. R.*, 1880, t. **91**, p. 54 et 1882, t. **95**, p. 30.
(20) SAKURAI, *J. Chem. Soc.*, 1892, t. **61**, p. 989.
(21) BECKMAN, *Z. anorg. Chem*, 1907, t. **55**, p. 370.
(22) BECKMAN et FAUST, *Z. anorg. Chem.*, 1913, t. **84**, p. 111.

N° 102. — Stabilité comparée des isomères suivant leurs spectres d'absorption. Transpositions dans la série des arylglycols; par Mme RAMART-LUCAS et M. F. SALMON-LEGAGNEUR.

(11.5.1932.)

L'un de nous a donné (1), pour la prévision des transpositions intramoléculaires, une règle qui utilise la connaissance des spectres d'absorption, dans l'ultraviolet, d'isomères transformables l'un dans l'autre. Cette règle, qui a déjà permis de prévoir un certain nombre de transpositions, qui n'étaient pas connues, peut s'énoncer ainsi :

Lorsque deux isomères A et A' peuvent se transformer l'un dans l'autre, la vitesse de transformation est plus grande dans le sens A' ⟶ A si, pour une même valeur du coefficient d'absorption, la fréquence qui correspond à A est plus grave que celle qui corres-

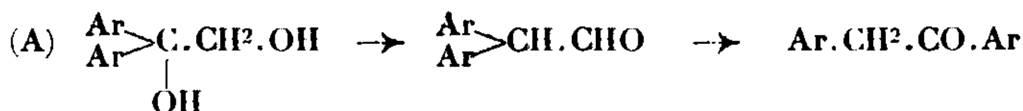
(1) Mme RAMART-LUCAS, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1301.

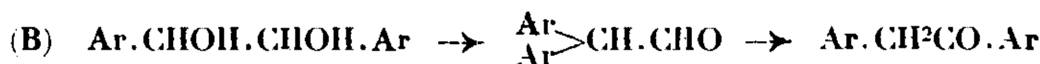
pond à A′ ou plus brièvement si la branche ascendante de la courbe d'absorption de A est située plus près du visible que celle de A′.

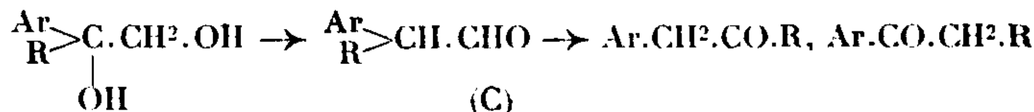
Nous exposerons ici comment, ainsi que nous l'avions prévu par application de la règle précédente, nous avons pu obtenir à volonté, par déshydratation de certains glycols (sous l'action de la chaleur) soit des aldéhydes, soit des cétones, et transformer des aldéhydes en cétones.

Signalons à ce sujet que si la déshydratation de glycols et l'isomérisation des aldéhydes en cétones sous l'influence de réactifs ont donné lieu à de nombreuses recherches, aucune transformation semblable, sous l'influence de la chaleur n'avait, à notre connaissance, été étudiée.

Nous avons choisi des glycols dont la déshydratation par la chaleur (2) n'avait conduit jusqu'ici qu'à la formation d'aldéhydes. Ce sont : les diaryléthanols dissymétriques (A), symétriques (B) et les alcoylaryléthanediols (C). Les glycols (A) et (B) peuvent donner par déshydratation un aldéhyde et une cétone, les glycols (C) peuvent conduire à un aldéhyde et à deux cétones :







Nous avons effectué la synthèse de ces glycols ainsi que celle des aldéhydes et cétones pouvant se former par déshydratation de ces glycols. Nous avons mesuré l'absorption de chacune de ces substances et nous avons constaté que la branche ascendante de leur courbe d'absorption se succède vers le visible dans l'ordre indiqué par le schéma précédent, c'est-à-dire : glycol → aldéhyde → cétone.

D'après la règle ci-dessus énoncée, si à une température donnée l'un de ces glycols peut être transformé en aldéhyde, et qu'une

(2) Certains glycols étudiés ici avaient déjà été déshydratés au moyen de l'acide sulfurique à 20 0/0 on l'acide chlorhydrique dilué par MM. Tiffeneau (*C. R.*, 1903, t. 137, p. 261) et Stoermer, (*D ch. G.*, 1906, t. 39, p. 2298) qui n'avaient dans ces conditions obtenu que des aldéhydes. Ce n'est qu'en 1927 que M. Danilof et Mme Venus-Danilowa (*D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 1050) en déshydratant l'un de ces glycols : le phényl-2-propanediol-1.2 au moyen de SO^4H^2 concentré à — 15° avaient obtenu la méthylbenzylcétone. Un an auparavant ces auteurs avaient isomérisé par le même réactif le diphénylacétaldéhyde et le diparatolylacétaldéhyde en desoxybenzoïne et desoxytoluoïne (*D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 1032). Quant à l'hydrobenzoïne, seules la transposition classique en aldéhyde diphénylacétique ou la déshydratation au moyen de l'hydrazine à 180° en diphényléthylène-oxyde (Muller et Kraemer Willenberg, *D. ch. G.*, 1924, t. 57, p. 577) avaient été signalées jusqu'ici.

même forme intermédiaire peu stable existe entre l'aldéhyde et la cétone isomère, en soumettant le glycol à une température plus élevée, on devra obtenir la cétone.

C'est effectivement ce que, dans tous les cas, nous avons pu constater : en opérant à une température aussi basse que possible par déshydratation de chacun de ces glycols, nous avons obtenu un aldéhyde et à une température plus élevée une cétone. Un glycol, toutefois, le diphényl-2.3-propanediol-1.2 ne nous a pas permis d'isoler la cétone attendue mais seulement un carbure dérivant de cette dernière par déshydratation et cyclisation.

Remarquons que dans le cas des glycols (C) nous n'avons pu obtenir les deux cétones que la théorie permet de prévoir, mais seulement la cétone $Ar.CH^2.CO.R$. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par différents savants qui ont étudié la déshydratation de ces glycols par divers réactifs : quel que soit le réactif employé et quelles que soient les conditions de température, ils n'ont pu obtenir la cétone $Ar.CO.CH^2R$. Il faut donc en déduire que ces deux cétones n'admettent pas une même forme intermédiaire peu stable.

Ces résultats ainsi que ceux que nous avons obtenus dans différentes séries nous ont conduits à envisager pour ces diverses transformations le processus suivant :


Glycol ⟶ aldéhyde ⟶ cétone

et que, lors de la transformation du glycol en cétone, l'aldéhyde constitue, sous une forme intermédiaire peu stable, le terme de passage entre le glycol et la cétone.

Dès lors la transformation directe de l'aldéhyde en cétone par la chaleur pouvait être envisagée. Nous avons donc soumis les aldéhydes à l'action de la chaleur et nous avons pu vérifier l'exactitude de nos prévisions ; c'est ainsi que les diarylacétaldéhydes ont pu être transformés intégralement en cétones isomères.

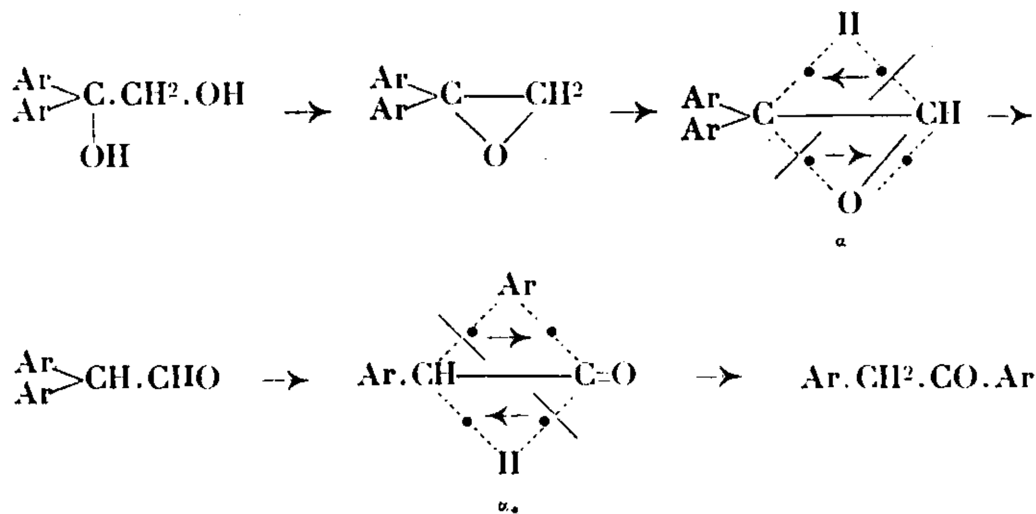
Il est à remarquer que la température à laquelle il faut porter l'aldéhyde pour le transformer en cétone est plus élevée que celle qu'exige la transformation du glycol en cétone. On peut expliquer ce fait de la façon suivante : lors de la transformation aldéhyde ⟶ cétone il faut d'abord amener l'aldéhyde sous forme de molécule active. Ceci peut se faire soit par chauffage direct (comme cela a lieu quand on part de l'aldéhyde lui-même, mais cela peut se faire aussi (si l'on part du glycol) à la faveur de la perte d'énergie interne de la molécule de glycol subissant la transformation : glycol ⟶ aldéhyde. On conçoit que, dans ce cas, une activation par induction moléculaire favorise la transformation : aldéhyde ⟶ cétone à température plus basse dans le système : glycol ⟶ aldéhyde ⟶ cétone.

En ce qui regarde le mécanisme de ces transformations, nous pouvons utiliser la notion de semivalence proposée par M. Jean Perrin pour expliquer les réactions polymoléculaires, en admettant que toute réaction qui s'effectue entre deux molécules distinctes peut également se faire à l'intérieur d'une même molécule. Toutes les transformations intramoléculaires que nous venons d'étudier

peuvent alors s'interpréter très simplement par la migration de deux électrons de valence sur deux atomes voisins (3).

L'élimination d'eau conduirait tout d'abord à la formation d'un oxyde d'éthylène qui, dans les conditions de l'expérience, prend une forme α peu stable commune à l'oxyde d'éthylène et à l'aldéhyde. La température à laquelle il faut porter le glycol pour le déshydrater favorise d'abord la formation de l'aldéhyde. Ce dernier peut ensuite, si la température est suffisante, se transformer en cétone par l'intermédiaire d'une forme stable α_2 commune à l'aldéhyde et à la cétone.

En prenant comme exemple la transformation du glycol (A) en aldéhyde et en cétone, ces diverses phases de la réaction peuvent être réprésentées par les schémas :



Ainsi que nous l'avons déjà observé dans d'autres séries, nous pouvons constater, ici encore, que la formation de tel ou tel isomère au cours d'une transformation intramoléculaire dépend plutôt des conditions de milieu et de température que de la structure du produit qui subit la transformation.

C'est ainsi que deux glycols isomères l'un de la série (A), l'autre de la série (B), par conséquent de structures différentes donnent, si on les chauffe progressivement, l'un et l'autre le même aldéhyde puis la même cétoue (voir les schémas précédents).

Au cours de ces recherches nous avons mesuré l'absorption d'un certain nombre de substances dont l'étude spectrale n'avait pas encore été faite. Nous exprimerons les résultats de ces mesures par des courbes tracées en portant en ordonnées les logarithmes des coefficients d'absorption ε définis par la relation $I = I_0 . 10^{-\varepsilon c d}$ et en abscisses les longueurs d'onde et les fréquences $\nu . 10^{-12}$. Dans cette formule I est l'intensité de la lumière quand elle pénètre dans la solution, I_0 l'intensité de cette lumière quand elle a traversé la solution, *c* la concentration moléculaire et *d* l'épaisseur de la couche de liquide traversée par la lumière.

(3) Voir pour plus de détails Mme Ramart-Lucas, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 561 et 718.

L'exposé de ce travail sera divisé ainsi :

1° Mesure de l'absorption de quelques glycols, oxydes d'éthylène, aldéhydes, cétones ;

2° Synthèses des substances étudiées ;

3° Déshydratation des glycols et isomérisation des aldéhydes.

Chapitre Premier.

Absorption, dans l'ultraviolet, de quelques glycols, aldéhydes, cétones.

Ainsi que nous le verrons par la suite, la synthèse de ces composés ne présente pas de difficultés réelles, mais il n'en est pas de même en ce qui regarde leur obtention à l'état optiquement pur tout au moins pour quelques glycols de formule Ar-C.CH^2.OH.



Lorsque la préparation de ces substances exige l'emploi de complexes magnésiens Ar.Mg.X, il se forme toujours, en quantité plus ou moins grande, un carbure : Ar.Ar substance très absorbante dont la présence, même à l'état de traces, suffit à modifier l'absorption du glycol. La distillation fractionnée ne permet pas une séparation des deux substances et de plus le glycol s'altère au cours de ces fractionnements. Les cristallisations répétées ne nous ont pas non plus permis de débarrasser rigoureusement par exemple les diphényl-, et ditolyl-éthanediols respectivement de diphényle et de ditolyle.

Absorption des glycols. — Les combinaisons saturées possédant seulement dans leurs molécules une ou plusieurs fonctions alcools sont pratiquement tranparentes jusqu'au delà de 2.000 Å, en sorte que la différence entre la « couleur » d'un arylglycol et celle du carbure correspondant, jusqu'à environ 2.000 Å, sera seulement due à l'influence mutuelle qu'exercent les groupes Ar et OH.

Nous avons constaté que tous les glycols dont nous avons mesuré l'absorption possèdent deux bandes d'absorption principales A' et B' analogues aux bandes A et B des carbures correspondants. La bande A' (voir la *fig.* 1), la plus proche du visible, est dans tous les cas semblable comme forme et comme position à la bande A mais son maximum se trouve légèrement déplacé vers l'ultraviolet par rapport à cette dernière. La seconde bande B', qui se prolonge dans l'ultraviolet plus lointain, est pour tous les glycols étudiés, plus proche du visible que la bande B.

Les deux bandes A' et B', ainsi que les bandes A et B chevauchent partiellement l'une sur l'autre en sorte que, par suite du changement de position de la bande B' par rapport à la bande B, la valeur du minimum d'absorption qui se trouve situé entre les deux bandes principales prend des valeurs différentes pour les carbures et les glycols. C'est par suite dans cette région du spectre que se révèle le changement de « couleur » dû à l'influence mutuelle des groupes Ar et OH.

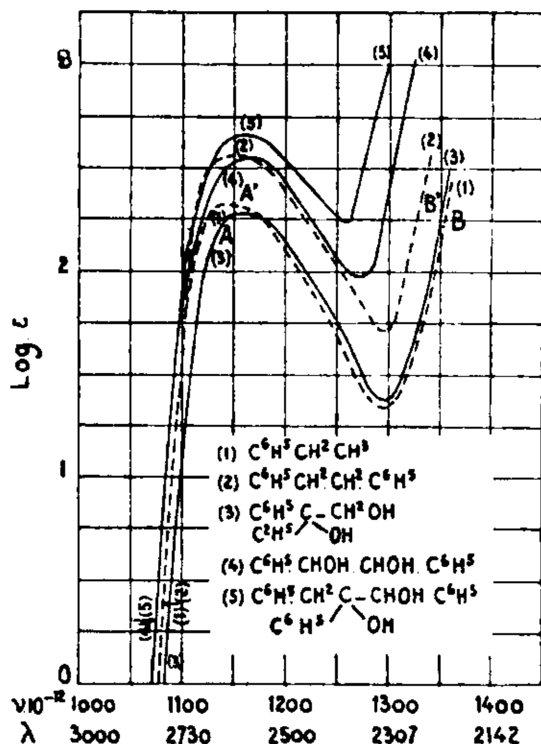


Fig 1.

Les mesures des substances suivantes ont été faites en solution alcoolique, aux concentrations $n/10$ et $n/100$.

Phényl.2.butanediol.1.2	C^6H^5, C^2H^5 >C.CH^2.OH (C–OH)	(1)
Diphényl.1.2.éthanediol.1.2	C^6H^5.CHOH.CHOH.C^6H^5	(2)
Diphényl.1.2.propanediol.1.2	C^6H^5, CH^3 >C.CHOH.C^6H^5 (C–OH)	(3)
Diphényl.1.2.butanediol.1.2	C^6H^5, C^2H^5 >C.CHOH.C^6H^5 (C–OH)	(4)
Triphényl.1.2.3.propanediol.1.2	C^6H^5.CH^2.C.CHOH.C^6H^5 (C: C^6H^5, OH)	(5)

Dans la figure 1 sont tracées les courbes des glycols 1, 2 et 5 (courbes (3), (4) et (5). Les glycols 3 et 4 ayant aux erreurs d'expérience près la même absorption que le glycol 2 leurs courbes n'ont pas été représentées. Nous y avons joint, à titre de comparaison, les courbes de l'éthylbenzène et du dibenzyle (courbes (1) et (2)).

Absorption des aldéhydes et des cétones. — Le spectre d'absorption des cétones Ar.CO.CH^2.R, dans lesquelles le groupe C=O est fixé directement sur le noyau aromatique, est formé de trois bandes principales : A, B, C.

La bande A est due plus particulièrement à la présence dans la molécule du groupe carbonyle et les bandes B et C à celle du noyau aromatique.

Pourtant si l'on compare l'absorption de ces substances à celle d'un mélange de molécules contenant chacune un seul des chromophores Ar et C=O, on constate que l'influence mutuelle de ces derniers, lorsqu'ils sont liés directement, a pour effet de modifier à la fois la position de leurs bandes et l'intensité de l'absorption.

Le spectre de ces cétones est d'autre part assez différent suivant que la mesure est faite en solution dans l'hexane ou dans l'alcool. Les bandes des solutions alcooliques sont moins bien individualisées que celles des solutions hexaniques. On peut remarquer que la partie de la bande A située le plus près du visible correspond à des fréquences plus graves pour les solutions hexaniques que pour les solutions alcooliques comme cela a lieu pour les cétones simples. Par contre, en ce qui regarde les bandes B et C, c'est l'inverse qui se passe : les bandes de la solution alcoolique sont plus proches du visible que celles qui correspondent à la solution hexanique.

L'influence du solvant sur de semblables molécules peut être très complexe. Tout d'abord chacun des chromophores peut être

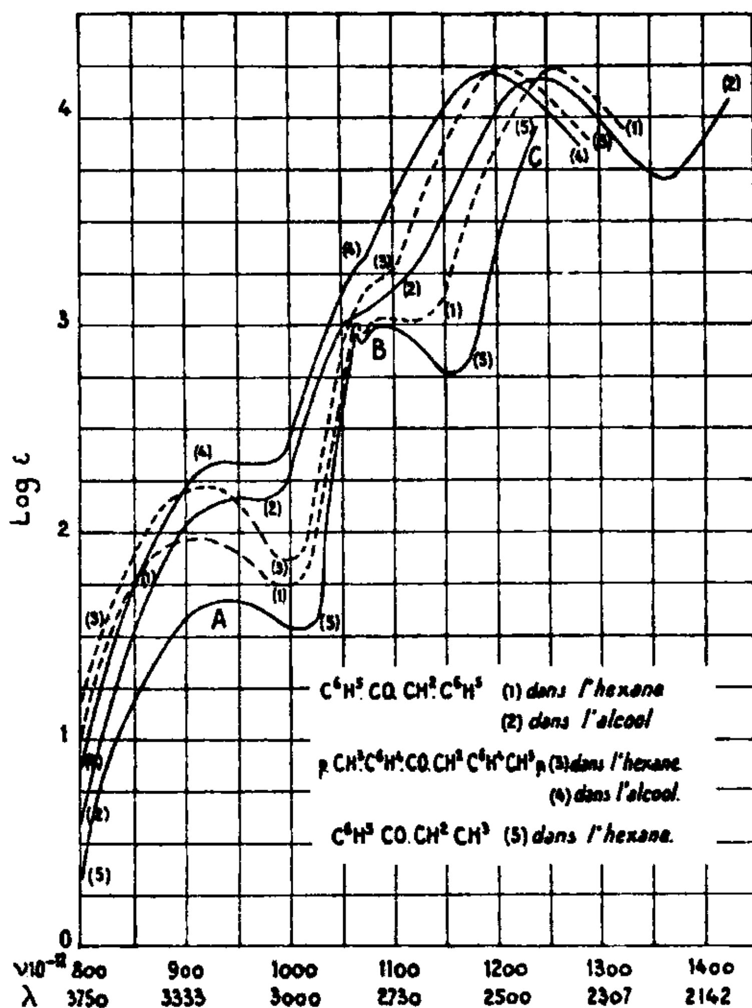


Fig. 2.

modifié chacun pour son compte par les molécules de solvant (en ce qui regarde le groupe C=O cette modification est parfois importante, elle est en général très faible pour les radicaux aromatiques). D'autre part ces chromophores ayant un état interne différent suivant le solvant, peuvent de ce fait exercer une influence mutuelle variable suivant le milieu.

Enfin, la présence possible d'une certaine quantité d'énol. en proportion qui varie suivant le solvant, est susceptible de compliquer encore le phénomène.

Sur la figure 2 sont tracées les courbes de la désoxybenzoïne en solution dans l'hexane et dans l'alcool, de la *p*-désoxytoluoïne en solution dans l'hexane et dans l'alcool, enfin à titre de comparaison. la courbe de l'éthylphénylcétone en solution dans l'hexane.

La figure 3 contient les courbes de la dibenzylcétone, de la benzylacétophénone également en solution dans l'alcool et dans l'hexane. Les courbes de l'acétone et de l'éthylbenzène (en concentration double) en solution hexanique ont été données à titre de comparaison.

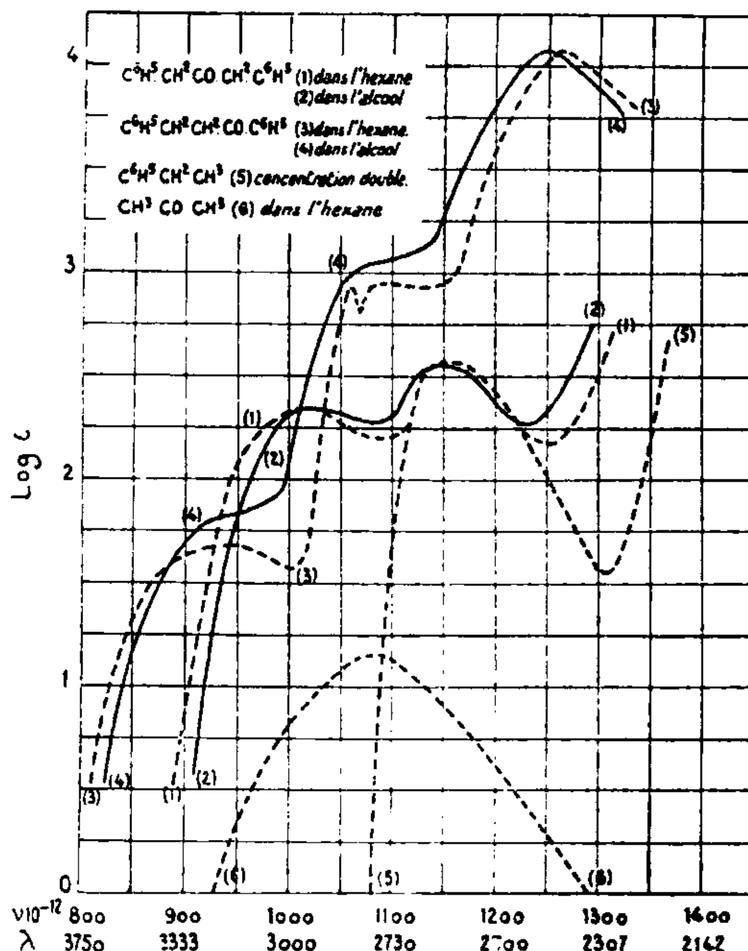


Fig. 3.

Afin de comparer le spectre d'absorption des substances formées au cours de la transformation : hydrobenzoïne ⟶ diphénylacétaldéhyde ⟶ désoxybenzoïne nous avons tracé dans la figure 4

la coarbe d'absorption de ces différents produits, en solution alcoolique.

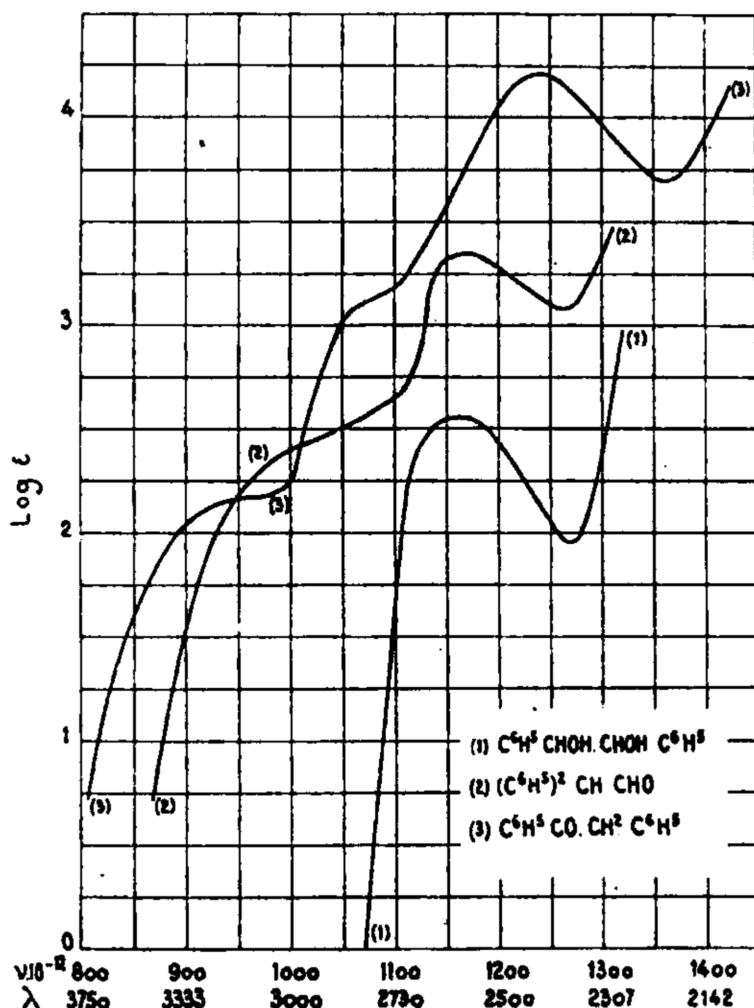


Fig. 4.

Il est à remarquer que lorsque les chromophores ne sont pas liés directement (dibenzylcétone, diphénylacétaldéhyde), la bande B qui appartient au noyau aromatique occupe sensiblement la même position que lorsque ce chromophore est engagé dans un carbure saturé.

Nous signalerons enfin que l'absorption du diphénylacétaldéhyde est pratiquement la même en solution alcoolique et en solution dans l'hexane, comme si la présence, sur le même atome de carbone, de deux groupes phényles et du carbonyle empêchait toute action du solvant. On observe le même phénomène dans le cas des hexalcoylacétones.

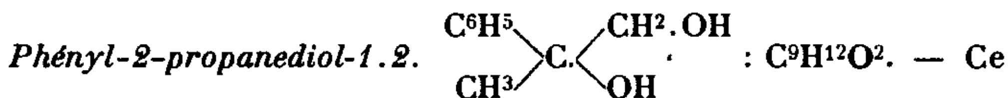
Chapitre II.

Préparation des glycols, aldéhydes et cétones.

La plupart des substances que nous avons préparées, soit pour en mesurer l'absorption, soit pour en étudier les transformations

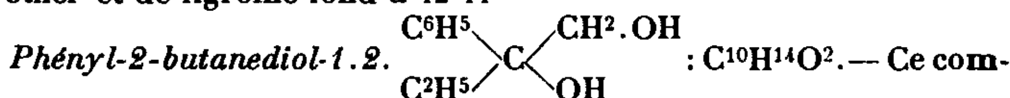
étaient déjà connues. Pour les substances déjà décrites, nous nous contenterons d'indiquer la méthode de synthèse choisie.

Préparation des glycols.

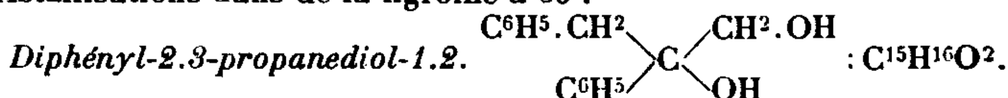


Phényl-2-propanediol-1.2. $C^6H^5(CH^3)C(CH^2.OH)(OH)$: $C^9H^{12}O^2$. — Ce glycol a été préparé ainsi que l'indique M. Tiffeneau (4), par action de CH^3.MgI. sur l'acétate de benzoylcarbinol : $C^6H^5.CO.CH^2.O.CO.CH^3$ (lequel est facilement obtenu en faisant agir l'acétate de potassium sur la bromacétophénone). Le rendement est faible même en opérant au sein du toluène : le produit principal de la réaction est l'anhydride $C^{18}H^{20}O^2$ du glycol déjà signalé par Stoermer (5).

Ce glycol purifié par plusieurs cristallisations dans un mélange d'éther et de ligroïne fond à 42-44°



Phényl-2-butanediol-1.2. $C^6H^5(C^2H^5)C(CH^2.OH)(OH)$: $C^{10}H^{14}O^2$. — Ce composé avait déjà été obtenu par Stoermer avec des rendements de 15 0/0 en faisant réagir $CH^3.CH^2$.Mg.Br sur le benzoylcarbinol. Nous avons employé la même méthode mais nous avons remplacé le benzoylcarbinol par son acétate. Dans ces conditions le rendement en glycol pur a été de 50 0/0. C'est une substance qui bout sans décomposition vers 165° sous 23 mm. et fond, après plusieurs cristallisations dans de la ligroïne à 56°.



Diphényl-2.3-propanediol-1.2. $C^6H^5.CH^2(C^6H^5)C(CH^2.OH)(OH)$: $C^{15}H^{16}O^2$. — Ce composé qui n'avait pas encore été signalé a été obtenu par la même méthode que les combinaisons précédentes ; par action du chlorure de benzylmagnésium (5 molécules) sur l'acétate de benzoylcarbinol (une molécule), en solution éthérée.

Après le traitement habituel, le produit de la réaction est distillé sous pression réduite. Jusqu'à 200° sous 20 mm. il passe à la distillation un mélange de dibenzyle et de dibenzylméthylcarbinol. Le glycol distille ensuite de 210° à 245° avec un palier assez net à 223°-224° sous 19 mm.

Ce glycol est ensuite purifié par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Il se présente alors sous forme d'aiguilles feutrées facilement solubles dans les solvants usuels et fondant à 73°.

Analyse. — I. Subst., 0,1854 g. ; CO^2, 0,5400 g. ; H^2O, 0,1102 g. — II. Subst., 0,1454 g. ; CO^2, 0,4221 g. ; H^2O, 0,0952 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,41 ; H 0/0, 6,65. — II. C 0/0, 79,36 ; H 0/0, 7,32. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^2$: C 0/0, 78,90 : H 0/0, 7,07.

Si l'on continue la distillation au-dessus de 245°, on recueille de 250° à 280° sous 19 mm. une huile épaisse qui ne tarde pas à se

(4) Tiffeneau, *C. R.*, 1903, t. **137**, p. 1261.
(5) Stoermer, *D. ch. G.*, 1906, t. **38**, p. 2298.

solidifier. Par cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne on obtient de fines aiguilles fondant à 92° et répondant à la formule brute $C^{22}H^{22}O$.

Analyse. — Subst., 0,1922 g.; CO^2, 0,6125 g.; H^2O, 0,1322 g. — Trouvé : C 0/0, 86,91 ; H 0/0, 7,69. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O$: C 0/0, 87,36; H 0/0, 7,34.

Nous n'avons pu avec certitude élucider la constitution de ce composé. Traité par de l'isocyanate de phényle il donne une phényluréthane bien cristallisée, il possède donc une fonction alcool. D'autre part la formule: $\begin{matrix} C^6H^5.CH^2 \\ C^6H^5.CH^2.CH^2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ C^6H^5 \end{matrix}$ est à écarter; nous avons en effet préparé synthétiquement ce dernier produit par action de $C^6H^5.CH^2.Mg.Cl$ sur la benzylacétophénone. L'alcool tertiaire ainsi obtenu fond vers 40° et ce point de fusion est abaissé lorsqu'on le mélange avec l'alcool fondant à 92°.

Nous pensons que cet alcool répond à la formule du dibenzylphényléthanol : $(C^6H^5.CH^2)^2C < \begin{matrix} CH^2.OH \\ C^6H^5 \end{matrix}$ et nous allons tenter d'en faire la synthèse.

Diphényl-1.1-éthanediol-1.2. $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2.OH \\ OH \end{matrix}$: $C^{14}H^{14}O^2$. — Ce glycol a été préparé par action du bromure de phénylmagnésium (6 mol.) sur l'acétate du glycolate d'éthyle : $CH^3.CO^2CH^2.CO^2C^2H^5$ (une molécule); il distille entre 200 et 220° sous 20 mm. et fond, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, à 122°.

Diparatolyl-1.1-éthanediol-1.2. $\begin{matrix} CH^3.C^6H^4 \\ CH^3.C^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2.OH \\ OH \end{matrix}$: $C^{16}H^{18}O^2$ — Ce composé, qui n'avait pas encore été signalé, a été obtenu en faisant réagir une molécule de glycolate d'éthyle sur cinq molécules de bromure de paratolylmagnésium. On chauffe à reflux pendant une journée puis on décompose le produit de la réaction en le versant doucement sur de la glace additionnée d'acide chlorhydrique. On lave la solution éthérée avec de l'eau, puis avec du carbonate de sodium, on la sèche sur du sulfate de sodium anhydre. Après avoir filtré la solution éthérée on chasse l'éther. On ne distille pas le produit (le glycol n'est pas très stable quand on le chauffe), mais on ajoute une certaine quantité de ligroïne. Le glycol se dépose sous forme de cristaux alors que le diparatolyle, qui se forme comme produit secondaire de la réaction, reste eu solution.

Le diparatolyléthanediol ainsi obtenu est purifié par plusieurs cristallisations dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. On obtient ainsi de belles aiguilles feutrées fondant à 110°. Le rendement en produit pur est d'environ 40 0/0. Bien que ce composé ainsi purifié possède un point de fusion qui ne varie plus par de nouvelles cristallisations, et que les chiffres trouvés à l'analyse correspondent à un produit pur, l'examen spectral montre qu'il est souillé d'une petite quantité de substance très absorbante et que nous supposons être du ditolyle.

Analyse. — Subst., 0,1767 g.; CO^2, 0,5137 g.; H^2O, 0,1228 g. — Trouvé : C 0/0, 79,28; H 0/0, 7,77. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^2$: C 0/0, 79,29; H 0/0, 7,49.

Préparation des aldéhydes et des cétones.

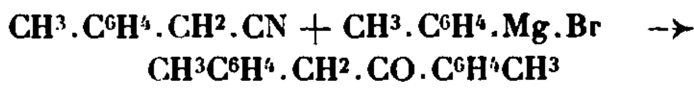
Diparatolylacétaldéhyde : $(pCH^3.C^6H^4)^2.CH.CHO$. — Ce composé a été obtenu par Stoermer (6) en traitant l'éthoxydiparatolyléthylène $(p.CH^3.C^6H^4)^2.C{=}CH.OCH^2.CH^3$ par un mélange de SO^4H^2 et de ClH à 20 0/0.

Nous l'avons préparé par l'action de l'acide perbenzoïque sur le diparatolyl-1-1-éthylène $(p.CH^3.C^6H^4)^2.C{=}CH^2$. Le diparatolyléthylène fut lui-même isolé en condensant $CH^3.C^6H^4.MgBr$ avec l'acétate d'éthyle et déshydratant le carhinol tertiaire ainsi obtenu.

L'acide perbenzoïque préparé selon la méthode de Prilesjaieff, modifiée par Mlle Lévy et M. Lagrave (7), réagissant sur le carbure éthylénique donne tout d'abord l'oxyde d'éthylène correspondant qui s'isomérise avec la plus grande facilité pour donner l'aldéhyde.

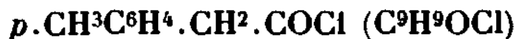
Le produit de l'action de l'acide perbenzoïque sur le carbure éthylénique est distillé sous pression réduite; la portion distillant entre 185-190° sous 20 mm. est traitée par le bisulfite de sodium, il se forme le dérivé bisulfitique de l'aldéhyde, on essore ce dernier, on le lave avec de l'éther. L'aldéhyde est ensuite obtenu à l'état pur en décomposant le dérivé bisulfitique par le carbonate de sodium.

Paradésoxytoluoïne $p.CH^3.C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^4.CH^3p$. — Cette cétone a tout d'abord été préparée par action du bromure de paratolylmagnésium sur le cyanure de paraméthylbenzyle en solution benzénique.



$$CH^3.C^6H^4.CH^2.CN + CH^3.C^6H^4.Mg.Br \rightarrow CH^3C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^4CH^3$$

Cette substance fond à 102° ainsi que l'indique Stierlin (8) et Buttenberg (9). Mais la désoxytoluoïne ainsi obtenue est souillée de petites quantités de ditolyle qu'il est impossible d'éliminer complètement et qui altèrent sensiblement sa courbe d'absorption. C'est pourquoi nous avons préféré l'obtenir de la façon suivante : le cyanure de paraméthylbenzyle a été saponifié en acide puis transformé par $SOCl^2$ en chlorure de paratolylacétyle :



$$p.CH^3C^6H^4.CH^2.COCl \ (C^9H^9OCl)$$

Eb_{28} : 128-129°. Ce dernier à son tour condensé avec un grand excès de toluène en présence de son poids de Cl^3Al a conduit, avec un rendement supérieur à 70 0/0 à la paradésoxytoluoïne optiquement pure.

(6) STOERMER, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 2295.
(7) Mlle LÉVY et M. LAGRAVE, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 1597.
(8) STIERLIN, *D. ch. G.*, 1889, t. 22, p. 383.
(9) BUTTENBERG, *Ann. der Chem.*, 1894, t. 279, p. 335.

Chapitre III

Déshydratation des glycols et isomérisation des aldéhydes.

Toutes les transformations que nous allons décrire ont été réalisées en distillant lentement le produit à transformer sur des agglomérés de terre d'infusoires portés à des températures déterminées. Nous avons toujours effectué ces distillations sous des pressions variant de 10 à 20 mm., parfois même sous des pressions inférieures.

Nous avons employé le dispositif suivant : dans un tube en Pyrex d'environ $0^{m},10$ de long on introduit les agglomérés de terre d'infusoires. On dispose horizontalement ce tube dans un four chauffé électriquement, un couple thermoélectrique permet d'évaluer avec assez de précision la température à laquelle on opère. L'une des extrémités du tube est reliée à un ballon à distiller muni d'une petite colonne, l'autre extrémité déverse dans un récipient où viendront se condenser les produits après leur passage sur les agglomérés.

On introduit la substance dans le ballon à distiller, on réunit les diverses parties de l'appareil, on fait le vide et le tube de Pyrex est chauffé jusqu'à ce que l'on atteigne la température désirée. On distille alors doucement la substance que l'on désire transformer.

Transformations de l'hydrobenzoïne et du diphénylacétaldéhyde.

1° *Déshydratation de l'hydrobenzoïne.* — a) *Vers 300°.* On obtient une huile tenant en suspension un peu d'hydrobenzoïne non transformée. On fractionne l'huile après l'avoir débarrassée des cristaux d'hydrobenzoïne. La majeure partie du produit passe à 175-185° sous 20 mm. (ce qui correspond à la température d'ébullition du diphénylacétaldéhyde et de la désoxybenzoïne). Le distillat est traité par de la semicarbazide. Après quelque temps il se dépose des cristaux qui, après avoir été purifiés par cristallisation dans de l'alcool, fondent à 162°. Ce produit est identique à la semicarbazone du diphénylacétaldéhyde préparé par une autre méthode. La solution mère, de laquelle on a séparé les cristaux de semicarbazone, précipitée par l'eau, donne une petite quantité de semicarbazone fondant à 100-110° et qui est vraisemblablement un mélange des semicarbazones du diphénylacétaldéhyde et de la désoxybenzoïne.

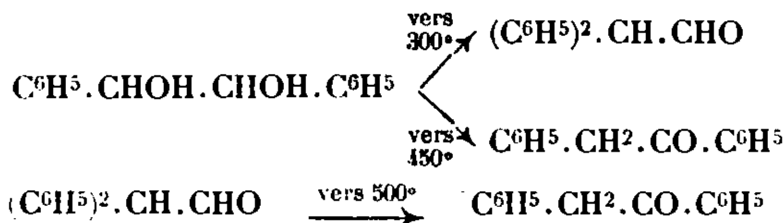
b) *Vers 450°.* — Le produit obtenu cristallise spontanément et se prend en masse. Après avoir lavé les cristaux avec de la ligroïne, puis les avoir purifiés par cristallisation dans de l'alcool, on obtient sous formes de fines aiguilles une substance qu'il a été facile d'identifier avec la désoxybenzoïne. (F. 60°.)

L'huile entraînée par le lavage des cristaux avec de la ligroïne, traitée par la semicarbazide, donne quelques cristaux de semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque.

2° *Isomérisation du diphénylacétaldéhyde.* — En soumettant les

vapeurs du diphénylacétaldéhyde à une température d'environ 500°, on obtient un produit qui se prend en masse et qui est constitué uniquement par de la désoxybenzoïne fondant à 58-60°.

Ces différentes transformations peuvent être représentées ainsi :



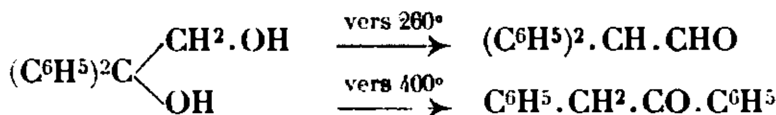
3° *Déshydratation du diphényl-1.1-éthanediol-1.2.* — a) *Vers 260°.* Par distillation lente de ce glycol sur les agglomérés, à la température indiquée et sous une pression de 20 mm., on obtient une huile qui bout à la température du diphénylacétaldéhyde, et qui, traitée par de la semicarbazide donne uniquement la semicarbazone de cet aldéhyde. (P. F. 162°.)

A la température de 260° environ, il se forme par déshydratation uniquement de l'aldéhyde.

b) *Vers 400°.* — Le produit obtenu cristallise spontanément et est constitué uniquement par de la désoxybenzoïne. Les huiles mères de cristallisation de ce composé traitées par de la semicarbazide n'ont donné que la semicarbazone de la désoxybenzoïne.

A la température de 400° environ et sous une pression de 20 mm. le glycol se transforme intégralement en désoxybenzoïne.

Le schéma suivant résume ces transformations :



Transformations du ditolylglycol et du ditolylacétaldéhyde.

4° *Déshydratation du diparatolyl-1.1-éthanediol-1.2.* — La déshydratation de ce glycol se produit à une température plus basse que celle du diphényl-1.1-éthanediol-1.2, et nous avons dû effectuer la distillation à une pression aussi faible que possible afin d'avoir une température d'ébullition peu élevée.

a) *Vers 160-190° sous 0,7 à 1 mm.* — Nous avons obtenu un produit huileux, qui donne, mais assez lentement, une combinaison bisulfitique. Traité par la semicarbazide le produit huileux a conduit uniquement à la semicarbazone du ditolylacétaldéhyde fondant à 185°.

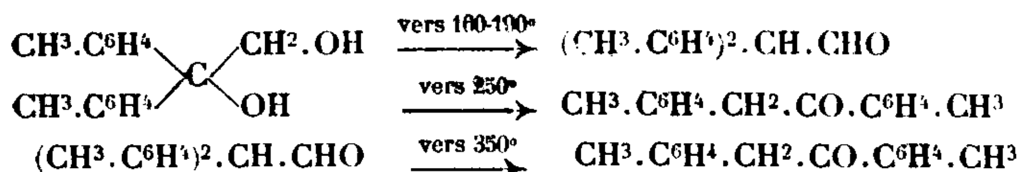
Dans les conditions décrites, le ditolyléthanediol ne donne pratiquement que de l'aldéhyde.

b) *Vers 250°.* — A cette température on obtient uniquement de la paradésoxytoluoïne qui cristallise et que l'on identifie facilement avec un échantillon du même produit préparé par une autre méthode. On observe, ici encore, que la formation de eétone

s'effectue à plus basse température que dans le cas du diphényléthanediol.

5° *Isomérisation du paraditolylacétaldéhyde.* — Cet aldéhyde se transforme intégralement en cétone isomère à la température de 350° (sous une pression de 20 mm.) température beaucoup plus basse que celle qui est nécessaire pour transformer le diphénylacétaldéhyde en désoxybenzoïne.

Ces diverses transpositions peuvent être ainsi résumées :



Transformations du phénylpropanediol et du phénylbutanediol.

6° *Déshydratation du phényl-2-propanediol-1.2.* — a) *Vers 250-300°.* — Le produit obtenu bout à 200-205°, température d'ébullition de l'aldéhyde hydratropique. Traité par de la semicarbazide il donne uniquement la semicarbazone de cet aldéhyde (P. F. 152°).

Dans les conditions décrites, le glycol ne donne pratiquement que de l'aldéhyde par déshydratation.

b) *Vers 550°.* — Le produit de la réaction, soigneusement fractionné, a été séparé en deux fractions bouillant respectivement à 200-210° et à 210-220° (l'aldéhyde hydratropique bout à 204° et la méthylbenzylcétone à 215°). Ces deux fractions ont été traitées l'une et l'autre par de la semicarbazide. Elles ont donné toutes deux la semicarbazone de la benzylméthylcétone, mais la semicarbazone obtenue avec la fraction passant à 200-210° est moins pure que celle qui se forme avec le produit distillant à 210-220°. Toutefois nous n'avons pu déceler la présence d'une autre semicarbazone.

7° *Déshydratation du phényl-2-butanediol-1.2.* — a) *Vers 300°.* En partant de 9 grammes de glycol, on obtient 5 grammes d'une huile qui distille à 104-108° sous 18 mm. (température d'ébullition du phényléthylacétaldéhyde : 106°/18 mm.). Traitée par de la semicarbazide, cette huile a donné exclusivement la semicarbazone du phényléthylacétaldéhyde fondant à 155-156°.

b) *Vers 460°.* — L'huile obtenue par la déshydratation du glycol a donné une semicarbazone qui après trois cristallisations dans l'alcool fond à 155°. Mélangée avec la semicarbazone de la benzyléthylcétone (F. 154-155°) son point de fusion n'a pas varié, mélangée avec la semicarbazone du phényléthylacétaldéhyde son point de fusion est abaissé (140° environ).

8° *Transformation des méthyl- et éthyl-phénylacétaldéhydes.* — L'isomérisation de ces aldéhydes en cétones isomères a été réalisée par l'un de nous en collaboration avec M. Guerlain (10). Remarquons que la transformation de l'aldéhyde en cétone, qui est pratiquement totale dans le cas des diarylcétaldéhydes, n'est que par-

(10) Mme Ramart-Lucas et M. J. P. Guerlain, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1931, t. 49, p. 1860.

tielle avec les alcoylarylacétaldéhydes, et ceci quelle que soit la température à laquelle on porte ces derniers. Nous nous sommes demandé s'il ne s'établissait pas un équilibre. Cependant la méthylbenzylcétone, chauffée en présence d'agglomérés d'infusoires, soit à 400-450° sous 25 mm., soit à 550° sous $0^{mm},7$ à 1 mm. n'est nullement transformée en aldéhyde et est récupérée intégralement. L'isomérisation ne semble donc s'effectuer que dans le sens aldéhyde → cétone.

Le schéma suivant résume les transformations précédentes :

$$\frac{C^6H^5}{R}>C<\frac{CH^2.OH}{OH} \begin{cases} \xrightarrow{\text{vers } 300°} \frac{R}{C^6H^5}>CH.CHO \xrightarrow{\text{vers } 550°} C^6H^5.CH^2.CO.R \\ \xrightarrow{\text{vers } 460°} C^6H^5.CH^2.CO.R \end{cases}$$

Transformation du phénylbenzyléthanediol et du phénylbenzylacétaldéhyde.

9° *Déshydratation du diphényl-2.3-propanediol-1.2.* — a) *Vers 250-300° : Obtention du phénylbenzylacétaldéhyde* : $C^{15}H^{16}O^2$. En déshydratant 20 grammes de glycol à la température indiquée et sous une pression de 25 mm., on obtient environ 10 grammes d'un produit distillant très régulièrement à 189-192° sous 21 mm. Ce composé se présente sous la forme d'une huile incolore d'aspect très homogène, à odeur aldéhydique, donnant avec le bisulfite de sodium une combinaison bisulfitique. La semicarbazide donne avec cette substance uniquement une semicarbazone fondant à 120-121°.

Analyse. — Subst., 0,1737 g.; CO^2, 0,5473 g.; H^2O, 0,1117 g. — Trouvé : C 0/0, 85,93; H 0/0, 7,19. — Calculé pour $C^{15}H^{16}O^2$: C 0/0, 85,66; H 0/0, 6,71.

Ces résultats concordent avee la formule du phénylbenzylacétaldéhyde et avec celles des cétones isomères : la dibenzylcétone et la benzylacétophénone. Les points de fusion des semicarbazones de ces cétones sont nettement différents (145° pour la première et 143° pour la seconde) de celui de la semicarbazone du produit de transformation du glycol. Pourtant afin de lever toute incertitude en ce qui regarde la constitution de ce composé nous l'avons oxydé au moyen d'oxyde d'argent et nous avons obtenu presque quantitativement l'acide benzylphénylacétique : $\frac{C^6H^5.CH^2}{C^6H^5}>CH.COOH$ fondant à 91-92° que nous avons facilement identifié avec un échantillon de ce même acide déjà préparé par l'un de nous en collaboration avec M. Haller par une méthode toute différente (11).

Le produit principal de la déshydratation du glycol, dans les conditions décrites est donc constitué par le benzylphénylacétaldéhyde : $\frac{C^6H^5.CH^2}{C^6H^5}>CH.CHO$. Il s'est formé d'autre part une petite quantité d'un produit distillant plus haut que l'aldéhyde et qui, après refroidissement, laisse déposer un produit cristallisé. Ce

(11) Mme Ramart et M. Haller, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 1583.

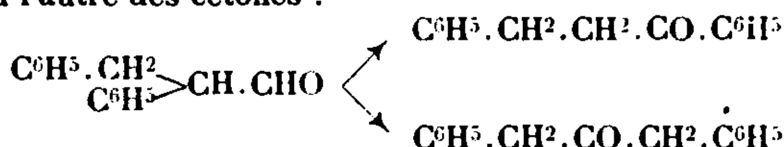
composé, purifié par cristallisation dans de l'alcool, se présente sous forme de paillettes blanches fondant à 167°. Nous décrirons plus longuement cette substance dans le paragraphe suivant.

b) *Vers 500° : Obtention d'un carbure* $C^{15}H^{12}$. On obtient uniquement, dans ces conditions, le produit signalé plus haut fondant à 167°. Ce corps est peu soluble dans les solvants usuels, on peut toutefois le purifier par cristallisation dans de l'alcool. Il donne à l'analyse des chiffres qui concordent avec la formule d'un carbure $C^{15}H^{12}$.

Analyse. — Subst., 0,1441 g.; CO^2, 0,4923 g.; H^2O, 0,057 g. — Trouvé : C 0/0, 93,18; H 0/0, 6,65. — Calculé pour $C^{15}H^{12}$: C 0/0 93,70; H 0/0, 6,65.

10°. *Transformation du phénylbenzylacétaldéhyde.* — Si l'on chauffe cet aldéhyde vers 500°, il se forme uniquement le carbure fondant à 167°.

D'après ce qui a été observé dans les séries précédentes, cet aldéhyde, dans les conditions décrites, aurait dû s'isomériser en l'une ou l'autre des cétones :



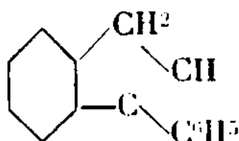
suivant que c'est le radical phényle ou le radical benzyle qui subit la migration.

Nous avons alors pensé que la transformation se faisait bien comme dans les séries précédentes mais que la cétone formée était transformée, dans les conditions de l'expérience en carbure $C^{15}H^{12}$.

Nous avons alors chauffé l'une et l'autre de ces cétones dans les mêmes conditions de température et de pression auxquelles nous avions soumis l'aldéhyde et nous avons pu constater que ces deux substances : la benzylacétophénone et la dibenzylcétone donnent uniquement du carbure fondant à 167°.

L'analyse assigne à ce composé une formule qui correspond à celle d'un phénylindène dont la formation, au cours des réactions précédentes, s'expliquerait très aisément comme nous le verrons par la suite; mais son point de fusion est différent de celui des deux phénylindènes connus (1-phénylindène P. F. 23°, 2-phénylindène : liquide),

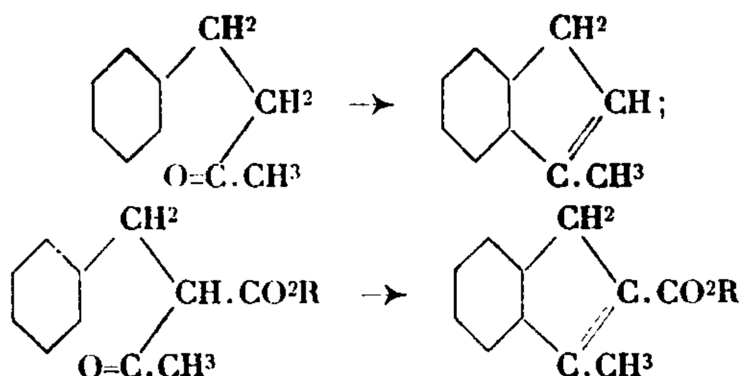
Or, Mayer et Sieglitz (12) en procédant à la distillation pyrogénée du 1-phénylindène obtinrent un carbure isomère fondant à 167° et dont la description coïncide exactement avec le produit que nous avons obtenu. Ces savants n'ont pu élucider avec certitude la constitution de ce composé. Quoi qu'il en soit de la formule de ce carbure, ce qui nous intéresse surtout dans le cas présent c'est qu'il peut être obtenu par action de la chaleur sur le 1-phénylindène :



(12) Mayer et Sieglitz, *D. ch. G.*, 1920, t. 54, p. 1397.

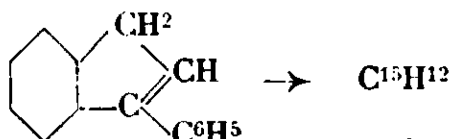
car dès lors les transformations que nous avons observées s'expliquent très simplement et sont tout à fait semblables à celles qui s'effectuent dans toutes les autres séries.

Rappelons que les dérivés benzéniques possédant le complexe C^6H^5.C C.C=O, se cyclisent avec formation d'indène. C'est ainsi par exemple que la benzylacétone, l'éther benzylacétylacétique, sont transformés sous l'influence de SO^4H^2 à chaud en 1-méthylindène pour le premier de ces composés et en acide 1-méthylindène-2-carbonique pour le second (13) :



En sorte que la formation de phénylindène s'explique très aisément en admettant que l'aldéhyde se transforme tout d'abord en cétone (comme cela a lieu dans les séries précédentes), et que cette dernière subit, sous l'influence de la température, une transformation identique à celle que subit la benzylacétone (les groupes C^6H^5 et C=O se trouvent respectivement dans les mêmes positions) en donnant le phénylindène, lequel, instable à la température à laquelle a lieu la réaction, se transforme immédiatement en carbure fondant à 167°.





En ce qui regarde la transformation de la dibenzylcétone en ce même carbure, on peut penser que cette cétone s'isomérise tout d'abord en benzylacétophénone puis celle-ci à son tour en carbure $C^{15}H^{12}$.

Nous pouvons résumer dans le tableau suivant les résultats obtenus au cours des recherches que nous venons d'exposer : Comme les aldéhydes et les cétones obtenus par isomérisation sont en général liquides, nous les avons identifiés par leur semicarbazone, et lorsque nous indiquons qu'il ne s'est formé, par exemple,

(13) W. Rosen, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 1574; *Lieb. Ann.*, 1888, t. 247, p. 157.

qu'une cétone ou un aldéhyde cela signifie que le composé obtenu n'a donné qu'une semicarbazone, et que s'il s'est formé une autre substance ce ne peut être qu'en très faible quantité.

1°. *Glycols.*

(*a*) $C^6H^5.CHOH.CHOH.C^6H^5$ { à 250°-300° → diphénylacétaldéhyde + un peu de désoxybenzoïne.
à 400°-450° → désoxybenzoïne à côté d'un peu de benzaldéhyde. }

(*b*) $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^2OH\\OH\end{matrix}$ { à 250°-300° → uniquement du diphénylacétaldéhyde.
à 400°-450° → uniquement de la désoxybenzoïne. }

(*c*) $\begin{matrix}p.CH^3C^6H^4\\p.CH^3C^6H^4\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^2OH\\OH\end{matrix}$ { à 160°-190° sous 0,7 mm. à 1 mm. → diparatolylacétaldéhyde.
à 250°-300° } uniquement de la *p*.dé-
à 400°-450° } soxytoluoïne. }

(*d*) $\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^2OH\\OH\end{matrix}$ { 250°-300° → aldéhyde hydratropique.
550° → méthylbenzylcétone. }

(*e*) $\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^2OH\\OH\end{matrix}$ { 300° → aldéhyde éthylphénylacétique.
460° → éthylbenzylcétone. }

(*f*) $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5.CH^2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^2OH\\OH\end{matrix}$ { 300° → phénylbenzylacétaldéhyde + traces de carbure $C^{15}H^{12}$.
500° → uniquement carbure $C^{15}H^{12}$. }

2°. *Aldéhydes.*

(*a*) $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>CH.CHO$ { à 500° → isomérisation intégrale en désoxybenzoïne. }

(*b*) $\begin{matrix}p.CH^3C^6H^4\\p.CH^3C^6H^4\end{matrix}>CH.CHO$ { à 350° → isomérisation intégrale en paradésoxytoluoïne. }

(*c*) $\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}>CH.CHO$ { à 600° isomérisation partielle en méthylbenzylcétone. }

(*d*) $\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}>CH.CHO$ { à 600° → isomérisation partielle en éthylbenzylcétone. }

(*e*) $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5.CH^2\end{matrix}>CH.CHO$ à 500° → déshydratation → carbure $C^{15}H^{12}$

3°. *Cétones.*

(*a*) $C^6H^5.CH^2.CO.CH^3$ { à 550° sous 1 mm. → aucune isomérisation ni déshydratation. }

(*b*) $C^6H^5.CH^2.CO.CH^2.C^6H^5$ }
(*c*) $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.C^6H^5$ } à 500° → déshydratation en carbure $C^{15}H^{12}$.

N° 103. — Sur la fusion des composés dissociables par A. TIAN.

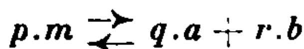
(11.5.1932.)

L'auteur montre que la fusion des composés dissociables présente les caractères particuliers appartenant aux *points indifférents*. Du même coup les propriétés anormales de ces points se trouvent expliquées et notamment la forme arrondie des liquidus à leur voisinage.

Une telle fusion n'étant plus un simple changement d'état, mais compliquée d'un phénomène chimique, l'ordonnée d'un point indifférent ne peut donner la température véritable de fusion du composé.

Cette *fusion apparente* est à rapprocher de la *vaporisation apparente* étudiée par l'auteur et présentée par les sels formés à partir des acides et des bases volatils, surtout si ces électrolytes sont faibles.

Soit un composé solide m dissociable à sa température de fusion en a et b. Considérons m fondu. Dans le liquide il y a équilibre chimique entre l'excès de m et les corps a et b dissous dans m. L'équation de dissociation étant :



$$p.m \rightleftarrows q.a + r.b$$

on peut écrire :

$$\frac{[a]^q.[b]^r}{[m]^p} = \text{K} \qquad \text{(I)}$$

D'autre part on a entre $[a]$ et $[b]$:

$$\frac{[a]}{q} = \frac{[b]}{r} \qquad \text{(II)}$$

Modifions infiniment peu la composition du système par addition de a ou de b. En remarquant que la concentration $[m]$ peut être considérée comme constante, si la dissociation est faible, et, en tenant compte de (II), on arrive par différenciation de (I) à :

$$d[a] + d[b] = \text{O}$$

Appliquons maintenant à la solution de a et de b dans m fondu, la loi de Raoult généralisée au cas des solutions complexes. En appelant x l'abaissement de la température de solidification du solvant m, ou aura :

$$x = \lambda\,([a] + [b])$$

Donc :

$$dx = \text{O}$$

D'où ce théorème : « L'addition à un composé fondu, en partie « dissocié, d'une petite quantité d'un des produits de sa dissociation, « ne fait pas varier la température de solidification du système ».

Ce fait explique pourquoi dans les liquidus les sommets peuvent être arrondis. Théoriquement ces sommets devraient être des points anguleux. Ils ont généralement une tangente horizontale (et

méritent alors le nom de points *indifférents*) à cause de la dissociation du composé qui y correspond, *dissociation qui se trouve, du même coup, mise en évidence.*

Il résulte donc de ce qui précède que, contrairement aux affirmations des traités classiques, l'ordonnée d'un point indifférent ne donne pas la température de fusion réelle du composé qui cristallise en ce point du liquidus.

Il s'agit d'une fusion compliquée et facilitée par un phénomène de dissolution. C'est une fusion *apparente*, bien différente d'une fusion réelle et qui présente, comme on vient de le voir, des propriétés particulières.

Le point de fusion réel du composé est forcément plus élevé. Il peut même être beaucoup plus élevé si le composé est très dissociable. C'est ce qui se présente justement pour la plupart des hydrates salins. Les hydrates très labiles, à tension de dissociation élevée, ont des points de fusion fort bas.

En somme il se produit ici un phénomène tout à fait analogue à celui que l'auteur a signalé dans la vaporisation de certains sels d'apparence très volatils, obtenus en combinant des acides volatils et des bases volatiles, surtout si ces acides et ces bases sont des électrolytes faibles (1). La vaporisation de ces sels n'est qu'*apparente*, tout comme la fusion des composés dissociables.

Une application intéressante du théorème mentionné plus haut est faite à la cryométrie des électrolytes. On sait que certains hydrates salins présentant une température de fusion (apparente) commode à observer, hyposulfite, chromate, sulfate de sodium, etc., peuvent être utilisés comme solvants cryométriques pour déterminer le poids moléculaire d'un électrolyte ayant, avec le sel, un ion commun. En fait cette méthode serait difficilement utilisable s'il s'agissait d'une fusion véritable ; il faudrait, dans ce cas, éviter tout excès d'eau en sus de l'eau combinée et surtout se préserver rigoureusement de toute évaporation au cours des mesures, ce qui présenterait de sérieuses difficultés pratiques. Or, comme on vient de le voir, l'addition d'une petite quantité d'eau ou d'un sel moins hydraté ou même du sel anhydre, ne saurait modifier appréciablement la température de pseudo-congélation du solvant.

N° 104. — Sur la préparation par lavage à l'alcool de nitrocelluloses stables à fort taux d'azote; par Henri MURAOUR.

(4.6.1932.)

La préparation de nitrocelluloses à fort taux d'azote et la stabilisation du coton-poudre par des lavages à l'alcool à chaud viennent de faire l'objet, en particulier en Allemagne, de plusieurs publications. A ce sujet nous ne croyons pas sans intérêt de donner le résultat de quelques essais qui remontent au début de 1931 mais que nous n'avons pas encore eu l'occasion de publier.

(1) A. Tian, *J. Chim. Phys.*, 1929, t. **26**, p. 91.

Le but poursuivi était le suivant :

On admet assez généralement que le traitement à l'alcool du CP (*) élimine de celui-ci des produits instables et les lavages à l'alcool, combinés ou non avec d'autres traitements, ont été proposés depuis longtemps pour le traitement du coton-poudre, mais nous n'avons trouvé nulle part la réponse aux deux questions suivantes :

1° En traitant à l'alcool un coton-poudre fabriqué industriellement et uniquement lavé à l'eau froide est-il possible d'obtenir un CP de stabilité équivalente à celle des CP stabilisés par la méthode classique des lavages à l'ébullition?

2° Quel est le taux d'azote maximum que l'on peut obtenir en stabilisant uniquement par des lavages à l'alcool un CP nitré industriellement?

Dans le but de répondre à ces deux questions nous avons exécuté une série d'expériences avec des nitrocelluloses (CP'BF) fabriquées en turbine Selvig à la Poudrerie d'Angoulême. En ce qui concerne la composition des sulfonitriques utilisés pour la fabrication du CP'BF nous renvoyons au travail publié par M. Demougin dans le *Mémorial des Poudres* (1).

Stabilisé par la méthode ordinaire (ébullition prolongée d'abord en milieu légèrement acide puis en présence de carbonate de calcium) le CP'BF donne linalement une nitrocellulose titrant de 13,3 à 13,4 0/0 d'azote.

En partant du produit n'ayant subi aucun lavage à chaud mais simplement lavé à l'eau à sa sortie de la turbine, pour éliminer l'excès d'acide, nous avons opéré de la façon suivante :

Le CP a tout d'abord été déshydraté par lavage à l'alcool. Une première série d'essais nous ayant montré qu'on ne peut obtenir une stabilité suffisante par des lavages à froid, (même prolongés pendant 10 jours), le CP déshydraté a été extrait à l'alcool chaud (76°) dans un appareil Soxhlet. (type Zeiss) dans lequel les vapeurs d'alcool entouraient le tube d'extraction. Pour éviter autant que possible la présence du nitrite d'éthyle pouvant se former par réaction entre l'alcool et les produits instables extraits du CP, l'alcool était changé plusieurs fois pendant l'extraction. Le traitement terminé le CP était lavé à l'eau distillée, abandonné sous l'eau pendant 24 heures pour éliminer par diffusion toute trace d'alcool, séché à l'air puis dans le vide.

Taux d'azote du CP avant traitement (lavé simplement à l'eau froide et séché dans le vide) : 13,56 0/0.

Taux d'azote du CP après 3 lavages à l'alcool à froid (produit encore instable) : 13,70 0/0.

Taux d'azote après 14 h. d'extraction au Soxhlet : 13,75 0/0.

Résistance à l'épreuve à 110° de ce dernier CP : 5 h. 15, ce qui est une bonne résistance pour un CP ne contenant pas de carbonate de calcium.

Après 25 h. de lavage au Soxhlet la résistance à 110° s'est élevée à 7 h. 10.

(*) CP est employé ici pour Coton. Poudre.

(1) Fabrication des cotons poudres à forts taux d'azote pour poudre BFP. *Mémorial des Poudres*, 1928, t. **23**, p. 262.

En effectuant une série de chauffages à 110° sur le même échantillon de CP on a trouvé les résistances suivantes :

7 h. 10 6 h. 6 h. 6 h. 5 h. 25 4 h. 35 4 h. 30 4 h, 30

Le CP est donc particulièrement stable.

Après 56 h. d'extraction au Soxhlet le taux d'azote était de 13,84 0/0.

Enfin après 240 heures d'extraction on a trouvé comme taux d'azote :

1re expérience....... 13,80 0/0 2e expérience...... 13,84 0/0

Ce dernier résultat prouve que le CP conserve son taux d'azote élevé même après un traitement très prolongé à l'alcool chaud, ce qui indique soit que la dénitration par l'alcool est négligeable, soit que les produits de l'attaque du CP sont solubles dans l'alcool et sont éliminés au fur et à mesure de leur formation (2).

Stabilité à l'épreuve Taliani:

La stabilité de ces CP à 13,8 1/2 0/0 N a été étudiée à l'épreuve Taliani. Pour le mode opératoire voir *Mémorial de l'Artillerie Française* : Etude d'une nouvelle épreuve de stabilité des cotons-poudre, par J. Goujon, 4e fascicule de 1929, page 837.

La résistance a toujours été voisine de 104 minutes ce qui est la résistance normale d'un CP non pilé parfaitement stabilisé. (Les CP pilés donnent toujours à l'épreuve Taliani, comme d'ailleurs à l'épreuve à 110°, une résistance plus faible, par suite probablement de l'augmentation de la surface d'attaque par les vapeurs nitreuses.) On doit noter que la bonne stabilité des CP obtenus ne peut être attribuée à la présence de traces d'alcool. L'imprégnation préalable avec de l'alcool ne modifie pas, en effet, la résistance d'un CP[1] ordinaire :

Résistance au Taliani d'un CP' ordinaire :

1re expérience..... 97 minutes 2e expérience..... 98 minutes

Résistance du même CP' imbibé d'alcool et séché à 100° suivant le mode opératoire de l'épreuve Taliani.

1re expérience..... 97 minutes 2e expérience..... 98 minutes

Nos expériences montrent donc que le CP'BF sortant de la turbine de nitration contient du CP dont le taux d'azote est voisin de 13,8 0/0 et dont la stabilité, après élimination des impuretés par lavage à l'alcool à chaud est remarquable (3).

(2) Par ébullition d'un CP même parfaitement stable avec de l'alcool on constate toujours que les vapeurs, fractionnées pour en séparer les parties les plus volatiles, colorent en bleu le mélange diphénylamine + acide sulfurique. Ces vapeurs contiennent donc des traces de nitrate ou de nitrite d'éthyle.

(3) Nous avons constaté que le même résultat pouvait être obtenu en substituant l'alcool méthylique à l'alcool éthylique.

Ce même CP'BF stabilisé par les méthodes ordinaires (ébullition en solution légèrement acide puis en présence de carbonate de calcium) ne donne finalement qu'une nitrocellulose à 13,3-13,4 0/0 d'azote. On pourrait donc supposer que le CP à 13,8 0/0 N est facilement dénitré à l'ébullition. Il n'en est rien, comme le montrent les expériences suivantes :

Du CP'BF préparé à la poudrerie d'Angoulême en turbine Selvig a été stabilisé par extraction au Soxhlet à l'alcool chaud puis lavé à l'eau distillée et séché à l'air.

Taux d'azote nitrique du CP séché dans le vide 13,81 0/0.

Un poids de 4 g. de ce CP a été introduit dans les solutions suivantes :

(A) 500 cm^3 d'acide sulfurique dilué (0,264 *n*)

(B) 500 cm^3 d'acide nitrique dilué (0,264 *n*)

(C) 500 cm^3 d'eau + un fragment de carbonate de calcium cristallisé (calcite)

(D) 500 cm^3 d'eau + 0,1 g. de carbonate de sodium cristallisé

L'ébullition au réfrigérant à reflux dans ces différentes solutions a été prolongée 34 heures.

Les échantillons de CP ont été ensuite lavés à l'eau distillée puis séchés.

Taux d'azote nitrique :

Du CP non traité	13,81 0/0
Du CP traité par SO^4H^2 dilué	13,80
— NO^3H —	13,75
Du CP traité en présence de calcite	13,78
— — CO^3Na^2...	13,78

Dans ces différents essais la dénitration du CP a donc été insensible. Le CP à 13,8 0/0 N obtenu par lavage à l'alcool présente donc une grande résistance à l'hydrolyse.

Il est très instructif de rapprocher ces résultats de ceux observés en traitant *dans les mêmes conditions* le CP'BF *non stabilisé*, simplement lavé à l'eau froide. Après 34 h. d'ébullition les CP obtenus titraient :

Traitement en présence de SO^4H^2 dilué.....	13,43 0/0
— — CO^3Ca (calcite).	13,58

Un traitement en présence de CO^3Ca précipité, comprimé en pastilles, a fourni un CP titrant 13,58 0/0 *n*.

Enfin le même CP traité pendant 16 h. à l'ébullition avec de l'acide sulfurique dilué (0,267 *n*) et pendant 16 h. à l'ébullition en présence de CO^3Ca précipité (comprimé en pastilles) a fourni un CP titrant 13,46 0/0 d'azote (4).

(4) A noter que ce dernier CP, dont la résistance à l'épreuve à 110° était de 3 h. a donné lieu à une explosion très violente, après 10 minutes de chauffage à 135°, au cours de l'épreuve Taliani.

Nous arrivons donc aux conclusions suivantes :

Le CP à 13,8 0/0 d'azote, préparé à partir du CP¹BF brut par lavage à l'alcool à chaud, résiste remarquablement aux ébullitions en solution acide ou alcaline.

Le CP¹BF brut, qui contient évidemment le CP à 13,8 0/0 N traité à l'ébullition dans les mêmes conditions, ne fournit qu'un CP à titre d'azote nitrique nettement plus faible, voisin de 13,40 (5).

Le CP à 13,8 0/0 stable lorsqu'il a été isolé, subit donc une dénitration lorsqu'il est chauffé en présence de produits instables qui existent dans le CP¹BF brut.

Purification des CP² par lavage à l'alcool.

Nous avons recherché si le procédé de stabilisation par lavage à l'alcool chaud est applicable aux CP à faible taux d'azote (CP² dont le taux d'azote est voisin de 12 0/0). Nous avons opéré sur deux échantillons de CP² industriels préparés l'un en turbine Selvig, l'autre par le procédé Thomson. Ces CP avaient été simplement lavés à l'eau froide après nitration. Par traitement à l'alcool à chaud du CP² Selvig nous avons obtenu une nitrocellulose parfaitement stable (résistance à 110° : 7 h. 50. Résistance au Taliani : 104 minutes). Par contre, par extraction à l'alcool à chaud, même prolongée, du CP² Thomson nous n'avons obtenu qu'un CP instable se décomposant lentement à la température ordinaire.

On sait que dans le procédé Thomson le sulfonitrique résiduaire, au lieu d'être éliminé par turbinage, est déplacé lentement par de l'eau pure. Le CP traverse donc successivement des zones où le sulfonitrique est de plus en plus dilué. Les résultats obtenus par l'extraction à l'alcool paraissent indiquer qu'il peut se former dans ces conditions des produits instables que les lavages à l'alcool ne peuvent entièrement éliminer.

Conclusion. — En résumé le traitement par l'alcool à chaud, à la sortie de la turbine de nitration et après un simple lavage à l'eau froide, des CP¹BF fabriqués industriellement, permet de préparer du coton poudre dont le taux d'azote est voisin de 13,8 0/0 et dont la stabilité est remarquable.

Note ajoutée à la correction : Résistance à l'ébullition en présence de CO^3Ca (calcite) d'un CP à 13,79 0/0 N obtenu par extraction à l'alcool :

Taux d'azote du produit obtenu après *100 heures d'ébullition* : 13,67 0/0. Perte 0,12 c'est-à-dire très faible.

Taux d'azote du produit traité 100 h. à l'ébullition, puis extrait à l'alcool à chaud... 13,74 0/0.

Différence avec le CP primitif... 0,05, c'est-à-dire négligeable. Ces essais montrent que si l'ébullition de 100 h. en présence de carbonate de calcium produit une attaque du CP, ce qui est prouvé par la formation de produits bruns solubles, *la fraction insoluble conserve sans perte sensible son taux d'azote primitif.*

Ce résultat est à rapprocher de la forte perte d'azote observée sur les CP traités dans les mêmes conditions à l'ébullition *avant traitement par l'alcool.*

(5) Ce titre de 13,4 0/0 n'est plus sensiblement relevé par des lavages ultérieurs à l'alcool chaud (variation maxima + 0,15 0/0).

N° 105. — Sur l'instabilité des cotons poudre et des poudres; par Henri MURAOUR

(4.6.1932.)

Dans de précédentes notes (1), nous avons publié les résultats des essais exécutés sur un coton pondre non stabilisé, lavé simplement à l'eau froide et séché à l'air.

Un même poids de ce CP[1] (*) (8 g.) avait été introduit le 27 nov. 1929.

A) dans un flacon bouché émeri de 400 cm^3.

B) dans un flacon identique contenant un tube rempli d'anhydride phosphorique.

C) dans un flacon identique contenant un tube rempli de diphénylamine.

D) dans un flacon identique contenant un tube rempli de centralite.

Ces flacons ont été depuis cette époque conservés à la température ordinaire et à l'abri de la lumière directe. Le CP conservé dans le flacon A était en pleine décomposition nitreuse en octobre 1930, le 12 janvier 1932 un dosage au nitromètre donnait comme taux d'azote de la masse encore fibreuse et après séchage sur HONa 2,3 0/0 *n*, la dénitration était donc à peu près complète. Cette masse était en partie soluble dans l'eau, le résidu présentant l'aspect de la dextrine. Par contre, non seulement le CP contenu dans le flacon B ne présente aucun symptôme de décomposition mais le papier de tournesol, placé dans le flacon au début de l'expérience, conserve encore, après 2 ans 1/2, un faible reflet bleuâtre. La décomposition du CP paraît donc complètement arrêtée dans ce flacon.

Dans les flacons C et D le virage du papier de tournesol a été plus accentué le virage étant plus accusé dans le flacon contenant la centralite. La diphénylamine et la centralite ont été fortement attaquées. La décomposition du CP, si elle a été très ralentie, n'a donc pas été arrêtée dans ces flacons.

Le 27 nov. 1929 nous avions également introduit 8 g. de ce même CP[1] dans un flacon bouché émeri contenant un tube à essais rempli de papier à filtrer imbibé d'eau. Depuis cette époque le CP a été ainsi conservé à la température ordinaire, *en atmosphère saturée d'humidité*. Or deux dosages exécutés au nitromètre sur ce CP le 12.1.1932 ont donné :

Taux d'azote nitrique 214,6-214,6 soit 13,4 0/0 d'azote.

Après plus de 2 ans de conservation en atmosphère humide la dénitration de ce CP[1] instable a donc été à peu près nulle *alors que le même CP conservé en atmosphère ordinaire a subi une dénitralation complète*. Ce résultat, qui peut surprendre, est en parfait accord avec nos précédentes conclusions : A la température

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. 47, p. 1259 et 1931, t. 49, p. 276.

(*) Dans le reste du texte, coton-poudre est remplacé par l'abréviation CP.

ordinaire le CP n'est pratiquement pas saponifiable par l'eau pure, même après de longues années de conservation. Une hydrolyse de l'éther nitrique ne peut se produire qu'en présence d'acide dilué, la concentration en acide nitrique devant dépasser 10 0/0 pour que l'effet d'hydrolyse devienne notable avant plusieurs années de conservation (2). Dans notre expérience grâce à la présence d'une atmosphère saturée de vapeur d'eau, la dilution des traces d'acide nitrique et d'acide sulfurique (formées par la décomposition des produits instables contenus dans le CP) a été assez grande pour que l'effet de l'hydrolyse devienne insensible même après 2 ans de conservation.

On voit que, contrairement à une opinion assez répandue, la conservation d'une poudre en atmosphère saturée d'humidité ne doit nullement favoriser sa décomposition. Il en serait d'ailleurs tout autrement si la poudre était conservée non plus à la température ordinaire, mais à une température où la saponfication de l'éther nitrique par l'eau se produit déjà avec une vitesse notable. Dans ce cas la formation d'acide nitrique entraînerait l'hydrolyse et la décomposition rapide de la poudre. C'est le phénomène observé dans l'épreuve à 75° humide et on voit combien on doit être prudent dans l'extrapolation à la température ordinaire des conclusions tirées des essais exécutés à plus haute température.

Le 15 octobre 1930 nous avions mis en route deux autres essais. Un CP[1], identique à celui utilisé pour la première série d'essais, avait été introduit :

1° dans un flacon bouché émeri contenant un tube à essais dans lequel on avait versé quelques gouttes d'acide nitrique concentré;

2° dans un flacon identique au précédent mais contenant, outre le tube à acide nitrique, un second tube renfermant de l'anhydride phosphorique.

Le 10 janvier 1931 on constatait dans le flacon n° 1 la présence de vapeurs nitreuses, le 22 avril le CP était en pleine décomposition. Il ne reste plus aujourd'hui de ce CP qu'une masse visqueuse.

Le CP contenu dans le flacon n° 2 n'a présenté jusqu'à ce jour aucune trace de décomposition.

Les résultats de ces deux essais sont donc en accord avec nos précédentes conclusions.

En résumé l'hydrolyse de l'éther nitrique, origine de l'instabilité,

(2) Avec une concentration en acide nitrique de 20 0/0 l'attaque du coton poudre est plus rapide, elle est très rapide pour une concentration de 30 0/0. L'existence d'une zone limite de concentration, au-dessous de laquelle l'attaque est extrêmement lente et au-dessus de laquelle l'attaque devient très rapide, explique pourquoi des poudres sans stabilisant, acidifiées par séjour de quelques minutes dans les vapeurs nitreuses, peuvent se conserver pendant plusieurs mois sans modification apparente, l'acidité augmentant progressivement par autocatalyse, jusqu'au moment où la décomposition se produit presque brusquement, en quelques jours avec dégagement de vapeurs nitreuses et dénitration du coton poudre. Cette brusquerie de la décomposition est d'ailleurs éminemment favorable, si la poudre est conservée en grande masse, à des échauffements locaux pouvant entraîner l'inflammation.

ne peut se produire qu'en présence d'un acide dilué dont la concentration n'est pas trop faible. L'absence d'eau (présence de P^2O^5) suffit pour arrêter toute décomposition, l'excès d'eau (atmosphère saturée) suffit sinon pour arrêter, tout au moins pour ralentir d'une façon considérable, la décomposition du CP.

Jusqu'ici nous n'avons envisagé que l'hydrolyse par l'acide nitrique (ou l'acide sulfurique) dilués. On peut se demander si la présence d'un acide minéral est nécessaire. On sait que par évaporation à l'air libre, l'éther abandonne souvent un résidu fortement acide (peroxyde d'éther et produits d'oxydation). Il était intéressant de rechercher si ces produits acides sont capables de provoquer à la température ordinaire une hydrolyse des éthers nitriques. Nous avons opéré de la façon suivante :

Un mélange de CP et de nitroglycérine (galette 66/25 de Sevran) a été placé dans une capsule plate, sur ce mélange on a évaporé par fractions 200 cm³ d'éther. Il s'est produit une gélatinisation avancée de toute la masse. Le produit a alors été divisé en deux fractions.

1° La fraction a été séchée 3 jours à l'air à la température ordinaire.

2° La fraction a été séchée 3 jours dans le vide.

Le *17 octobre 1927* ces deux fractions ont été introduites dans deux flacons bouchés émeri qui, depuis cette époque, ont été conservés à la température ordinaire et dans l'obscurité.

Dès le début le papier de tournesol introduit en même temps que le produit, a viré au rouge et s'est même en partie décoloré, sans doute sous l'influence des vapeurs de peroxyde d'éthyle.

Pendant 4 ans 1/2 les flacons n'ont rien présenté de particulier mais le 13 avril 1932 nous avons constaté dans le flacon n° 1 (produit séché à l'air) la présence de vapeurs nitreuses. Aujourd'hui (mai 1932) l'atmosphère du flacon est rouge foncé et les fragments gélatinisés ont pris, par place une teinte verte accentuée. Le second flacon ne présente encore rien de particulier, sans doute le séchage dans le vide a-t-il éliminé une partie des produits acides formés par l'évaporation de l'éther.

Ainsi la présence de produits formés par évaporation de l'éther en présence de l'air, a suffi pour amorcer, à la température ordinaire, après il est vrai 4 ans 1/2 de conservation, la décomposition nitreuse du coton poudre. Conclusion qui nous paraît importante, car l'éther est utilisé dans la fabrication des poudres B et notre expérience montre qu'à l'époque où la poudre B n'était pas additionnée de diphénylamine, les résidus de l'évaporation de l'éther à la surface des brins de poudre ont pu suffire pour amorcer une décomposition.

N° 106. — La catalyse appliquée à la caractérisation de certains cations. Cas de l'argent et du cuivre. Applications; par M. Georges DENIGÈS.

(8.6.1932.)

L'argent et le cuivre peuvent être décelés à l'état de traces (0,02 mg. par litre, pour le premier; 0,5 mg. pour le second) en utilisant leurs propriétés oxycatalytiques vis-à-vis de l'ion MnII, ainsi transformé

en ion permanganique MnO^4 dont le spectre cannelé est caractéristique. A cet effet, on emploie, pour l'argent, un mélange de peraulfate alcalin et de sulfate manganeux, en milieu légèrement sulfurique; pour le cuivre, le même sulfate et l'hypobromite de sodium.

La caractérisation des espèces chimiques, à l'aide d'une propriétés catalytique leur appartenant en propre, doit, par définition même de la catalyse, figurer parmi les procédés les plus sensibles et les plus sûrs pour les déterminations analytiques. Il est donc important de signaler celles des substances usuelles qui peuvent être examinées par cette méthode.

A priori, si l'on s'en tient à l'opinion courante, il semble qu'on ne puisse guère les trouver en dehors des systèmes diastasiques biologiques.

Cependant les enzymes n'ont pas — comme on l'a cru en exagérant une assertion d'Emil Fischer — le monopole de la spécificité catalytique; des principes, de constitution beaucoup plus simple, la possèdent aussi. Tel est, par exemple, le cas de l'acide cyanhydrique qui étant, de tous les corps connus, le seul qui puisse — et même à l'état de traces — transformer, par voie de catalyse, l'alloxane en milieu ammoniacal ou pyridique, en oxaluramide ammoniacale ou pyridique, cristallisée d'emblée en cristaux bien typiques, permet de caractériser au microscope, en utilisant cette propriété catalytique *spécifique*, des quantités extrêmement petites de cet acide (1).

Certains cations, notamment l'argent et le cuivre peuvent figurer, eux aussi, à côté de l'acide cyanbydrique comme catalyseurs spécifiques ou quasi spécifiques.

Cas de l'argent. — On sait, depuis Marshall (2), qu'en milieu acide l'ion manganèse est transformé en ion permanganique, rose, par les persulfates alcalins, en présence de nitrate d'argent agissant comme catalyseur, par son cation.

Or, nous sommes assuré : 1° que cette propriété était bien spéciale à l'ion argent et que les autres métaux catalyseurs : cuivre, fer, nickel, vanadium, ne la possédaient pas ou, comme le cobalt et le mercure, ne la présentaient qu'à un degré relativement infime; 2° qu'elle était bien d'ordre catalytique en ce sens que des quantités d'argent salifié bien inférieures à celles qu'on emploie généralement pour réaliser la réaction permanganique du manganèse, par les persulfates alcalins, suffisaient à la réaliser et à l'obtenir complète, quelle que soit la dose d'argent, lorsque l'action était convenablement prolongée.

Dans ces conditions, il est possible de caractériser des quantités d'argent extrêmement faibles en utilisant cette propriété puisque, par essence, elle peut manifester son effet avec une quantité infime du produit dont on veut démontrer la présence par ce pouvoir électif.

(1) DENIGÈS. Caractérisation de l'acide cyanhydrique dans les glucosides cyanifères naturels par deux réactions micro-cristallines. *Soc. de biologie*, février 1921.

(2) H. MARSHALL, *Chem. News*, 1901, t. 83, p. 76.

Dans la pratique, voici comment il convient d'opérer :

A 10 cm³ de la solution — placés dans un tube à essai — dans laquelle on voudra identifier l'argent, on ajoutera 20 gouttes (sensiblement 0,7 cm³) d'acide sulfurique pur, 2 gouttes d'une solution de sulfate de manganèse cristallisé, à 4 grammes par litre (ce qui correspond à 1 gramme, environ, d'ion manganèse) et 0,10 g. de persulfate de potassium ou de sodium. On agite pour dissoudre ce sel et rendre homogène le mélange et on porte le tube au bain-marie bouillant. En moins d'une minute, en présence d'argent, le liquide prend une teinte rosée très manifeste accompagnée du spectre cannelé caractéristique.

On a des résultats encore positifs et fort nets avec une solution argentique à 0,02 mg. d'argent par litre, ce qui correspond à 2 dix-millièmes de milligramme de ce métal dans la prise d'essai, mais à la condition de prolonger alors, jusqu'à 2 minutes, le temps d'immersion dans l'eau bouillante.

Avec un témoin ne renfermant pas d'argent — toujours utile à préparer quand on veut rechercher les quantités limites de ce métal — après 2 minutes de bain-marie, on a une teinte rosée insignifiante par rapport à celle que donne 0,02 mg. d'argent, par litre. Si l'on prolonge l'immersion, cette teinte même se dégrade vers le rougeâtre et l'ensemble devient très trouble, au bout de 5 minutes, par suite de la formation de peroxyde de manganèse hydraté qu'on n'observe pas en présence d'argent. La différence avec la solution argentique traitée, qui reste claire et de teinte rosée non dégradée, dans les mêmes conditions, est vraiment saisissante.

Pour arriver au même degré de catalyse, il faut, pondéralement, environ 50 fois plus de mercure et 200 fois plus de cobalt, c'est-à-dire que les limites extrêmes entre lesquelles ces cations sont encore opérants ne s'abaissent pas au-dessous de 1 milligramme par litre pour le premier et de 4 milligrammes pour le second.

Si l'on veut utiliser cette propriété de l'argent pour rechercher ou s'assurer si une surface métallique donnée — telle que celle d'une pièce de monnaie, d'un couvert de table, etc. — renferme de ce métal, il suffira de porter une fine gouttelette d'acide azotique sur un point très limité de cette surface. Après 8 à 10 secondes de contact, on lavera la partie attaquée par l'acide avec un jet de pissette dont on recueillera le liquide dans un verre à expérience. On complètera le volume à 10 cm³, on y ajoutera 2 gouttes d'une solution à 4 grammes par litre de sulfate de manganèse cristallisé, 20 gouttes d'acide sulfurique pur, on versera le mélange dans un tube à essai d'assez fort calibre, on portera à une franche ébullition et, aussitôt après avoir retiré du feu, on projettera dans le tube 10 centigrammes de persulfate de potassium ou de sodium puis on abandonnera le tout à lui-même. En présence d'argent, il se développe, en moins d'une demi-minute, une teinte rosée qui s'intensifie bien vite en présentant le spectre cannelé caractéristique ; en son absence, aucune coloration sensible n'est appréciable.

Enfin, en se mettant dans des conditions comparables de durée d'action, au bain-marie, il est possible, à l'aide d'étalons, de faire des dosages colorimétriques de traces d'argent dans le cas où les

autres méthodes ne pourraient être employées ou seraient bien plus difficilement utilisées.

Cas du cuivre. — Ainsi que l'argent, le cuivre peut être caractérisé en utilisant ses propriétés catalytiques oxydantes vis-à-vis du manganèse dans des conditions que nous avons autrefois fait connaître (3) et, de même que pour l'argent et pour les mêmes raisons, cette caractérisation peut être réalisée sur de très faibles traces de ce métal.

Toutefois, tandis que dans le cas du premier de ces métaux, la catalyse doit s'effectuer en milieu acide — la source d'oxygène étant un persulfate alcalin — mais en l'absence complète de chlorures, le cuivre, lui, exerce son action en milieu alcalin et emprunte l'oxygène d'échange à de l'ion hypobromeux employé sous forme d'hypobromite de sodium, par exemple, sans cette fois que la présence de chlorures, même à forte dose, comme ils existent dans les eaux marines, nuise à la réaction qui devient ainsi, d'une grande généralité d'application.

Pour la réaliser avec des solutions très étendues, on met, dans un tube à essai d'assez fort calibre, 10 cm³ du liquide cuprifère, V gouttes d'une solution de sulfate de manganèse à 4 g. de sel cristallisé par litre, V gouttes d'hypobromite de sodium, préparé en faisant dissoudre 1 cm³ de brome dans un mélange de 10 cm³ d'hydroxyde de sodium (10 *n* environ) et de 20 cm³ d'eau distillée. Puis on porte à l'ébullition qu'on maintient continue pendant 2 minutes exactement.

On fait refroidir puis on centrifuge pour séparer le précipité d'hydrate de peroxyde de manganèse formé, du liquide clair qu'on examinera. Avec quelques centièmes de milligramme d'ion cuivrique, dans la prise d'essai il se forme intensément de l'ion permanganique rose au spectre cannelé si spécial.

La réaction est encore très nettement appréciable, dans le liquide de décantation du mélange centrifugé, avec des solutions ne renfermant que 0,5 mg. de Cu, par litre (4).

C'est surtout lorsqu'on opère avec des eaux naturelles renfermant suffisamment de bicarbonates de calcium ou de magnésium pour précipiter, surtout à chaud, sous l'influence de l'hypobromite alca-

(3) Denigès. L'hypobromite de sodium réactif des sels de manganèse. *Bulletin Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1890, p. 144 et *Précis de Chimie analytique*, article : Manganèse.

(4) Si, au liquide permanganique obtenu, on ajoute I goutte d'ammoniaque puis une petite quantité d'une substance organique réductrice (quelques parcelles de sucre, par exemple) l'ion permanganique rose se transforme en ion manganique vert et le liquide prend cette dernière couleur. Cette réaction complémentaire a son importance.

Une coloration verte est aussi obtenue avec l'ammoniaque seule si ce réactif ou l'hypobromite employé renferment, eux-mêmes, des traces de matières organiques (ammoniaque souillée de pyridine, par exemple, ou hypobromite préparé avec du brome non purifié). L'usage de l'ammoniaque pure est seul à utiliser lorsque, étant au voisinage des doses limites, pour le cuivre recherché, une certaine quantité d'hypobromite résiduel ajoute sa coloration propre à celle de l'ion permanganique dont la teinte est alors moins rosée et plus rouge-jaune que normale-

iiu, qu'il convient de centrifuger le liquide trouble, une fois l'opération terminée, pour en séparer, ensuite, la solution colorée surnageante.

Si l'on veut rechercher, dans de telles eaux, des quantités de cuivre inférieures à 0,5 mg. pour 1000 cm³, on mettra, dans une capsule de porcelaine d'environ 150 cm³, 50 cm³ de ces eaux (5), V gouttes de la solution de sulfate de manganèse et on portera à l'ébullition.

Dès que celle-ci sera obtenue, on ajoutera V gouttes d'hypobromite de sodium et on continuera à faire bouillir le mélange jusqu'à réduction du volume à 10 cm³. On laissera alors refroidir puis on centrifugera. On peut ainsi déceler le cuivre à la dilution du dix-millionième.

Il va sans dire que cette limite pourrait être encore reculée par une concentration plus forte de l'eau examinée. Pratiquement, elle est suffisante pour la plupart des usages (6). Ajoutons que, lorsqu'on opère au voisinage des limites, il est bon de préparer un témoin avec de l'eau bi-distillée avec un appareil de verre et additionnée de sulfate de manganèse et d'hypobromite comme l'eau essayée puis, comme celle-ci, soumis à l'ébullition pour en réduire le volume à 10 cm³.

L'intensité de la coloration rosée obtenue étant dans un rapport déterminé avec la quantité du catalyseur, on peut aisément avec des solutions cupriques témoins, traitées dans les mêmes conditions, effectuer très rapidement des dosages de cuivre pour des quantités de ce métal n'excédant pas 1 ou 2 cent millièmes.

Le nickel et le cobalt sont aussi, mais à un degré beaucoup moindre que le cuivre des catalyseurs de la même réaction. C'est ainsi que pour produire un effet permanganique identique (c'est-à-dire même dose d'ion MnO^4) il faut, environ, 12 fois plus de nickel et 45 fois plus de cobalt que de cuivre, par suite des quantités telles de ces métaux que leur discrimination d'avec le cuivre, par leurs caractères propres, est facile.

Quand on tient compte, d'autre part, que les eaux naturelles ne renferment pour ainsi dire jamais de cobalt ou de nickel aux doses où ces éléments peuvent exercer leur action oxycatalytique vis-à-vis du manganèse, on peut dire que la réaction que nous venons de faire connaître est, pratiquement, spécifique du cuivre relativement à ces eaux.

ment. L'ammoniaque détruit cet excès et la teinte rose paraît alors avec toute sa pureté.

Cete addition est à conseiller (I ou II gouttes d'ammoniaque du commerce diluée au dixième) lorsqu'on recherche le cuivre, dans les eaux naturelles, par ce procédé.

(5) Dans le cas des eaux marines, on n'opérera que sur 30 cm³ de liquide, mais on doublera la dose d'hypobromite (X gouttes au lieu de V gouttes). La limite de sensibilité est alors de 0,2 mg. à 0,3 mg. de cuivre, par litre.

(6) Lorsque la dose de métal atteint le millionième ce qui n'est pas rare pour certaines eaux potables — de puits notamment — en contact plus ou moins prolongé avec une portion de canalisation de cuivre, la coloration obtenue avec seulement 10 cm³ de ces eaux, traités comme il a été dit, est d'un rose très accusé et le spectre cannelé est des plus nets.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de France (Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU 1er JUIN 1932.

Présidence de M. MONDAIN-MONVAL, *Vice-Président.*

M. M. NICLOUX fait une conférence sur *la combustion de l'alcool dans l'organisme*. Les recherches exposées dans cette conférence très applaudie ont fait l'objet d'un mémoire publié dans le *Bulletin de la société de Chimie biologique* (t. **13**, n° 8, septembre-octobre, 1931).

SÉANCE DU 6 JUILLET 1932.

Présidence de M. MONDAIN-MONVAL, *Vice-Président.*

Les aryléthers de la pseudourée.

MM. BATTEGAY et H. SILBERMANN exposent ce qui suit :

La synthèse des aryléthers de la pseudourée a déjà été tentée, en vain, par différents auteurs [Praetorius et Seidler (1), Fr. Arndt (2), Short et Smith (3)].

C'est à l'occasion de l'étude des anthraquinonylguanidines (4) que les circonstances ont pu être précisées qui permettent la réalisation de cette synthèse. Elle est basée sur la stabilité du dichlorhydrate de la cyanamide qui, à la faveur de cette stabilité, peut être engagé aux températures convenables pour assurer la réaction avec des phénols. Ceux-ci, en prenant la précaution d'opérer en milieu anhydre et, le cas échéant, avec le concours de gaz chlorhydrique desséché, conduisent aux chlorhydrates des arylpseudourées. Il s'agit de produits en général bien cristallisés, facilement solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ils se transforment facilement avec l'acide picrique en picrates jaunes, également très bien cristallisés.

Les auteurs décrivent les propriétés des dérivés du phénol, des crésols, des naphtols, de la résorcine, etc., en mentionnant entre

(1) PRAETORIUS et SEIDLER, *J. prakt. Chem.*, 1880 (2), t. **21**, p. 137.
(2) ARNDT, *Lieb. Ann.*, 1911, t. **384**, p. 349.
(3) SHORT et SMITH, *Chem. Soc.*, **1922**, t. **121**, p. 1804.
(4) BATTEGAY et SILBERMANN, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 380.

autre la décomposition frappante que les chlorhydrates subissent par les alcalis (5) en se scindant en phénol et cyanamide ou ses produits d'altération.

N-chlorosulfonylamides et réaction d'Hofmann. — Contribution à l'étude du chlorure de sulfuryle (III).

MM. M. Battegay et L. Denivelle ont appliqué la synthèse des N-chlorosulfonylamides, qu'ils avaient réalisée avec des amides dérivées d'arylamines primaires (6), à des amides non substituées, p. ex. l'acétamide et la benzamide sodées; il se forme, dans les deux cas, des dérivés chlorosulfonylés instables.

Dans le cas de l'acétamide, le dérivé chlorosulfonylé se décompose rapidement en donnant principalement ClH, SO^2 et de l'isocyanate de méthyle. Cette décomposition, qui est analogue à celle provoquée par l'action des hypochlorites sur les amides, conformément à la réaction d'Hofmann, met en évidence que le radical chlorosulfonyle-SO^2Cl est fixé sur l'atome d'azote de l'acétamide.

Il convient de remarquer que les amides mises en œuvre peuvent également réagir sous la forme d'isoamides; c'est le phénomène qui semble effectivement intervenir d'une façon dominante dans le cas de la benzamide. En effet, le dérivé chlorosulfonylé se décompose principalement en ClH, SO^3 et benzonitrile, et il n'est, par conséquent, pas douteux que le radical chlorosulfonyle soit fixé sur l'atome d'oxygène de la modification isobenzamide. La N-chlorosulfonylbenzamide ne saurait s'être formée dans ces conditions qu'en toute petite quantité.

L'aminosulfonamide ou sulfamide.

A la suite des résultats obtenus dans l'étude précédente qui met en évidence que les amides non substituées ne se prêtent guère à l'obtention des N-chlorosulfonylamides susceptibles de conduire par l'action de l'ammoniac et des amines à des aminosulfonamides, MM. M. Battegay et L. Denivelle ont procédé à la préparation des chlorosulfonylimides pour se mettre à l'abri des réactions particulières que fournissent dans ces conditions les amides non substituées. En opérant avec la phtalimide, les auteurs préparent, dans de très bonnes conditions, la N-chlorosulfonylphtalimide, parfaitement stable, qui, elle, avec l'ammoniac, est transformée nettement en aminosulfonamide (7).

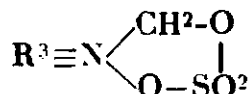
Sur le sulfate de méthylène.

M. J. Lichtenberger expose ce qui suit :

Faisant suite à une communication antérieure (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **51**, p. 447; 1932) et après entente avec W. Baker travaillant

(5) Battegay et Silbermann, *C. R.*, t. **194**, p. 988.
(6) M. Battegay, L. Denivelle et J. Meybeck, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 1195
(7) M. Battegay et J. Meybeck, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 186.

sur le même sujet (*loc. cit.*), l'action du sulfate de méthylène (CH^2SO^4) sur les amines tertiaires a été étendue à la triéthylamine, la tribenzylamine, la diéthylaniline, avec obtention des méthyléno-sulfates de trialcoyl (ou aryl) ammonium correspondants, de formule :



La faible stabilité des méthyléno-sulfates de bases aliphatiques est confirmée; le dérivé tribenzylaminé est plus stable, mais se dégrade à l'air humide en ses générateurs, accompagnés de faibles quantités de benzaldéhyde.

Par ailleurs, l'action de CH^2SO^4 sur quelques amines primaires et secondaires a été examinée. On obtient, avec la pipéridine, la diéthylamine et la diisobutylamine. les sulfates des tétralcoylméthylènediamines correspondantes, de formule $CH^2{<}(-N{<}R^2)^2$; on obtient, avec la monométhylamine et la benzylamine, les sulfates des trialcoyltriméthylènetriamines correspondantes, de formule $(R-N=CH^2)^3$. Ces sulfates sont en général souillés du sulfate de la base engagée, et la séparation en est rendue difficile par l'extrême hygroscopicité de ces sels.

Le sulfate de tribenzyltriméthylènetriamine se dégrade à l'air humide avec formation de quantités appréciables de benzaldéhyde ; ce fait, joint à celui du même ordre signalé ci-avant, est certainement dû à un mécanisme réactionnel du type de celui décrit par Sommelet (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **23**, p. 95; 1918) dans des cas analogues.

Les tentatives d'isolement, à un stade intermédiaire, des méthyléno-sulfates des bases secondaires et primaires ont jusqu'à présent échouées, sauf dans le cas de la pipéridine. Ces essais seront étendus à d'autres amines.

Action des chlorures alcalino-terreux sur les cyanures de sodium et de lithium.

MM. A. Perret et R. Perrot exposent ce qui suit :

Par chauffage dans le vide des chlorures alcalino-terreux anhydres avec le cyanure de sodium ou de lithium, on observe leur transformation en cyanamide à condition de catalyser la réaction par du fer divisé.

Le mélange $Cl^2Ca + 2CNNa$ à 580° en 16 heures donne 27,3 0/0 de NCNCa ; $Cl^2Sr + 2CNNa$ donne 20 0/0 de NCNSr tandis que $Cl^2Ba + 2CNNa$ conduit à 5,5 0/0 de NCNBa.

Dans ces conditions, par contre, le mélange $Cl^2Mg + 2CNNa$ ne donne que du nitrure. Il en est de même du glucinium et de l'aluminium. Avec les chlorures de Zn et de Cd, on ne parvient à la cyanamide, avec un faible rendement, qu'avec Cl^2Cd. Les mélanges de chlorure de lithium et de cyanure de sodium, par suite de la grande analogie de l'élément Li avec les alcalino-terreux, conduisent également à la cyanamide.

Ces résultats s'interprètent aisément en remarquant que les cyanures formés par réaction entre les composants du mélange initial sont dans un état métastable à la température ordinaire et qu'ils prennent à la température d'expérience la seule configuration susceptible d'exister entre les composants de leur molécule.

Recherches sur les combinaisons moléculaires (II).

MM. A. Perret et A. M. Krawczinski communiquent ce qui suit :

La poursuite des recherches dont l'idée directrice a été exposée ici-même en 1930 nous a conduits avec l'hexaméthylènetétramine aux produits suivants :

$Cl^3P.3C^6H^{12}N^4$; $Cl^3As.3C^6H^{12}N^4$; $Cl^3Bi.3C^6H^{12}N^4$ et $Cl^5Sb.3C^6H^{12}N^4$. Avec les chlorures d'éléments tétravalents nous avons obtenu : $Cl^4Sn.2\ 1/2\ C^6H^{12}N^4$ et $Cl^4Ti.2\ 1/2\ C^6H^{12}N^4$. Avec les chlorures métalliques solubles dans les solvants organiques on est parvenu à $Cl^2Gl.2C^6H^{12}N^4$ et à $Cl^3Al.3C^6H^{12}N^4$.

En outre, sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, on parvient à $C^6H^{12}N^4.2ClH$ Avec l'acide hypochloreux en solution dans l'éther, on isole $C^6H^{12}N^4.1ClOH$. Sous l'action du chlorure de cyanogène, on obtient $C^6H^{12}N^4.ClCN$, alors qu'avec BrCN la base est fortement altérée. Avec les organo-mercuriques mixtes, nous avons obtenu la combinaison : $C^6H^{12}N^4.3CH^3HgI$, tandis qu'avec les dérivés éthylés et allylés de même qu'avec le diphénylmercure, on ne parvient à aucune combinaison. Les bases aromatiques et le chlorure de sulfonyle ont donné les produits d'addition suivants :

Aniline : $1\ SO^3ClH.3C^6H^5NH^2$.

Parachloraniline : $1\ SO^3ClH.3C^6H^4ClNH^2$.

3.4-Dichloraniline : $1\ SO^3ClH.3C^6H^3Cl^2NH^2$.

Les nitranilines ont conduit avec l'orthonitraniline à $1SO^3ClH.2\ 1/2C^6H^4NO^2NH^2$ et avec la métanitraniline à $1SO^3ClH.2\ 1/2\ C^6H^4NO^2NH^2$. La 2.5-dichloraniline donne avec le chlorure de nitrosyle un composé d'addition de la forme : $1\ ClNO.1\ C^6H^3Cl^2NH^2$.

Systèmes binaires hétérogènes. Propriétés physiques au voisinage du point critique.

M. P. Mondain Monval et Mlle H. Schlegel expérimentant sur le système cyclohexane-aniline qui présente un point critique supérieur à 31° et dont ils ont tracé à nouveau la courbe de trouble et les courbes de solidification, ont étudié dans la zone homogène les propriétés physiques suivantes : densité, indices de réfraction tension superficielle, viscosité. Sont actuellement en cours les tracés des surfaces d'ébullition, de rosée et de tensions de vapeur ainsi que des déterminations relatives aux données thermiques : chaleurs de mélanges et chaleurs spécifiques. Contrairement aux hypothèses ou aux résultats expérimentaux de divers auteurs, les résultats

(8) M. Battegay et L. Denivelle, *C. R.*, 1932, t. 194, p. 2216.

obtenus ne révèlent aucun phénomène particulier au voisinage du point critique, les courbes des propriétés physiques s'échelonant très régulièrement dans la zone homogène, même au voisinage de ce point, comme l'un des auteurs l'avait fait observer précédemment (9). En particulier, les courbes de viscosité signalées comme devant accuser une augmentation de cette grandeur physique au voisinage de la courbe de trouble, ce qui pourrait être attribué à un commencement de demixion, ne révèlent rien de semblable.

Société chimique de France. — Section de Montpellier

SÉANCE DU 2 JUILLET 1932.

Présidence de M. MOUSSERON, *Président.*

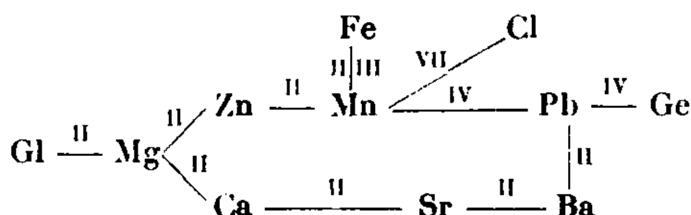
Obtention de nouveaux composés bleus de molybdène « conjugués céruléo-molybdiques ».

MM. P. CRISTOL et J. CAYLA ont montré récemment (*C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1913, Séance du 30 mai 1932) que les borates alcalins peuvent donner des conjugués céruléo-molybdiques analogues à ceux que G. Denigès a décrits à partir des phosphates et des arséniates alcalins. Ces trois conjugués céruléo-molybdiques du phosphore, arsenic et bore ne sont d'ailleurs pas les seuls que l'on peut obtenir. Les auteurs ont réussi à préparer des conjugués céruléo-molybdiques avec les sels alcalins des acides silicique, vanadique, niobique et tantalique. L'étude chimique détaillée de chacun de ces composés, encore inachevée, paraîtra prochainement au *Bulletin*. Il est à remarquer dès aujourd'hui que le fait de donner de tels composés tient apparemment à ce que tous les acides étudiés peuvent exister sous la forme « ortho » qui est la seule réagissante comme l'a vu d'ailleurs G. Denigès en ce qui concerne le phosphore et l'arsenic.

Groupement analogique des éléments.

M. J. F. DURAND présente un tableau exprimant les analogies des éléments chimiques entre eux, sous leurs diverses formes de combinaison, en faisant état des relations isomorphiques et, à défaut, d'autres ressemblances. Les symboles des éléments d'une même série sont reliés entre eux par un trait continu, ramifié ou non, de telle sorte que chaque élément soit intercalé entre les éléments dont il est le terme de transition. On aura par exemple :

(9) P. MONDAIN-MONVAL, *C. R.*, 1928, t. 187, p. 444.



Fe, Cl, Mn, Ge sont reliés à d'autres éléments du tableau, etc. Ce tableau résume une quantité considérable de données de la Chimie générale, et permet de mieux retenir les faits dont il donne une vue d'ensemble.

Sur les spectres Raman de quelques carbures cyclaniques.

MM. Godchot, Canals et Mlle G. Cauquil font connaître les spectres Raman de quelques carbures cyclaniques : cyclopentane, méthylcyclopentane, cyclohexane, méthylcyclohexane, cycloheptane, méthylcycloheptane, cyclooctane, méthylcyclooctane. Ils constatent que :

A) 1° Dans la région spectrale des raies relatives aux liaisons C-C les fréquences diminuent lorsque le nombre d'atomes du cycle croît;

2° La raie 1440 caractérisant le groupement $-CH^2$ se retrouve à peu près invariable.

B) La substitution dans le noyau d'un $(-CH^3)$ produit en général un abaissement de fréquence, en particulier pour la raie de la région 800 qui est une raie forte.

C) Une autre raie forte dans la région 1200 existe uniquement dans les spectres Raman des carbures cyclaniques. Il semble donc qu'elle caractérise une chaîne fermée, ces raies ont sensiblement la même fréquence.

D) Si on considère la raie de la région 800 pour les carbures fondamentaux, on trouve que le produit du carré de la fréquence par le nombre d'atomes de carbone du cycle reste constant à 6 0/0 près $(f^2 \times n \times 10^{-5}) = 38{,}5$.

Sur le 2-aminocyclopentanol et son dédoublement.

MM. Godchot et Mousseron ont préparé pour la première fois, par action de l'ammoniaque sur l'époxycyclopentane à 110°, le 2-aminocyclopentanol, liquide incolore, visqueux (Eb_{13} : 114-115°; Eb_{760} : 205-206°; $d_{15} = 1{,}0617$; $n^D_{15} = 1{,}4965$; R. M. $= 27{,}81$, $\eta_{15} = 2{,}083$).

Quelques dérivés ont été obtenus, entre autres le chlorhydrate (F. 192-193°), le chloroplatinate, l'acétyl-2-aminocyclopentanol (Eb_{15} : 194-195°), la 2-chlorocyclopentylamine (Eb_{12} : 63-64°) et son chlorhydrate (F. 169-170°).

Les auteurs ont ensuite envisagé le dédoublement en ses antipodes optiques de ce 2-aminocyclopentanol $(d + l)$, par cristallisation fractionnée du tartrate *d.* acide de cette base (F. 69-70°; $\alpha_D = +14°{,}25$) dans l'alcool à 80° : on obtient d'une part le tartrate *d.* du 2-aminocyclopentanol *d.* (F. 77-78°; $\alpha_D = +29°{,}55$) et en outre un racémique partiel (F. 74-75°; $\alpha_D = -8°{,}10$). Avec l'acide tar-

trique gauche, on parvient à séparer le tartrate *l.* du 2-aminocyclopentanol *l.* (F. 77-78°; $\alpha_D = -29°,50$).

Les deux chlorhydrates actifs (F. 155-156°; $\alpha_D = \pm 29°,30$) provenant des tartrates correspondants, fournissent ensuite les 2-aminocyclopentanols actifs ($\alpha_D = \pm 38°,25$; $d_{15} = 1,0410$; $n_{15}^D = 1,4769$; R. M. $= 27,50$; $n_{15} = 2,1738$).

L' « inversion de Walden » permet de passer d'un énantiomorphe à l'autre : le 2-aminocyclopentanol *d.* traité sous forme de chlorhydrate ($\alpha_D = +29°,30$) par Cl^5P conduit à la 2-chlorocyclohexylamine active (Eb_{12} : 61-62°; $\alpha_D = -44°,90$) qui, par action de Ag^2O fournit le 2-aminocyclopentanol *l.* dont le chlorhydrate a un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = -28°,95$.

Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

Sur les nickel-II-hexanitrites.

MM. Mousseron et Cariteau ont décrit un certain nombre de nickelo-nitrites ou nickel-II-hexanitrites, dont la plupart n'étaient pas connus.

Ces composés ont pu être préparés par action d'une solution de nitrite sur une solution concentrée (30 0/0) et neutre de nitrate de nickel exempte de cobalt; les précipités obtenus sont ensuite lavés avec une solution d'acétone contenant 20 0/0 d'eau, puis à l'alcool-éther.

Il a été possible de préparer ainsi : $Ni(NO^2)^6K^4$, $Ni(NO^2)^6Na^4$, $Ni(NO^2)^6Li^4$, $Ni(NO^2)^6K^2Li^2$, $Ni(NO^2)^6K^3Na$; avec un alcalino-terreux, on obtient : $Ni(NO^2)^6Na^2Ca$, $Ni(NO^2)(NH^4)^2Ca$, $Ni(NO^2)^6K^2Mg$, $Ni(NO^2)^6K^2Cd$, $Ni(NO^2)^6K^2Hg$...

Certains nickelo-nitrites ont pu, de préférence, être préparés par action du nitrite métallique sur le nitrite de nickel obtenu par double décomposition entre le nitrite de baryum et le sulfate de nickel.

L'analyse de chacun de ces corps a montré qu'ils admettent tous comme anion complexe $[Ni(NO^2)^6]^{----}$, justifiant ainsi le terme général de nickel-II-hexanitrites donné à cette classe de composés.

Radioactivité des eaux potables.

MM. Tarbouriech et Cassagne ont reconnu l'existence d'une radioactivité importante dans des eaux d'alimentation courante qui se présentent avec un caractère qui paraissait jusqu'à maintenant être l'apanage des eaux minérales.

Des échantillons prélevés à proximité des sources qui alimentent la ville de Langogne (Lozère) en avril 1931 ont révélé à l'analyse une richesse en radon qui s'élève jusqu'à 15,35 milimicrocuries par litre. Une richesse moindre, mais encore importante, et atteignant 4,45 millimicrocuries, a été constaté dans les eaux d'alimentation de la commune de la Salvetat (Hérault).

Dans l'un et l'autre cas, les eaux reconnues actives naissent de terrains primaires, granites ou gneiss.

Le dosage de l'élément radioactif a été effectué au moyen de l'appareil de Chéneveau et Laborde.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux

SÉANCE DU 12 JUILLET 1932

Présidence de M. DUPONT, *Président.*

Effet Raman en série terpénique. V. Étude des produits de l'isomérisation sulfurique des pinènes.

M. G. DUPONT, au nom de M. R. GACHARD et au sien, présente un travail sur l'étude des produits de l'isomérisation sulfurique des pinènes.

On sait que cette action donne, à côté de polyterpènes, une certaine proportion de produits terpéniques désignés par RIBAN « térébène ». L'étude de ce mélange a fait l'objet de très nombreux travaux, qui ont montré son extrême complexité.

Les auteurs ayant abordé l'emploi systématique des spectres Raman, pour l'analyse des mélanges terpéniques, ont jugé intéressant de l'appliquer à ce cas particulièrement compliqué.

En fractionnant le mieux possible le « térébène » obtenu par l'action isomérisante d'acide sulfurique à 50 0/0, sur l'essence de de térébenthine de Bordeaux, et combinant l'étude spectrale des diverses fractions avec leur étude chimique, les auteurs ont pu caractériser les constituants suivants :

Pinène non transformé	
Cymène	dominants
Camphène	dominants
l.limonène et dipentène	dominants
α terpinène	dominants
γ terpinène	dominants
Terpinolène	en petite quantité.
Cinéol 1.4	

En outre, les spectres Raman leur ont permis de mettre en évidence la présence indubitable de trois constituants terpéniques nouveaux, dont ils poursuivent l'étude chimique.

Ce travail met en lumière le parti très précieux que l'on peut tirer de l'emploi des spectres Raman dans l'étude des mélanges terpéniques complexes. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Sur la condensation de l'acide pyruvique avec les aldéhydes.

M. A. KIRRMANN expose les raisons pour lesquelles il faut attribuer une structure d'acéto-pyruvates d'alcoylidène aux produits de condensation obtenus en présence d'anhydride acétique par l'acide pyruvique et les aldéhydes de la série grasse. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Sur un nouvel exemple d'isomérie allylique.

M. RAMBAUD expose ce qui suit :

L'action de Br^3P sur le vinylglycolate d'éthyle fournit un mélange d'où l'on peut extraire par distillation du γ-bromo-crotonate d'éthyle.

Les têtes contiennent du vinylglycolate non attaqué et de l'α-bromovinylacétate d'éthyle, mais ce dernier ne peut être isolé, car il s'isomérise à chaud en γ-bromocrotonate. On n'a pu en déterminer les constantes que par calcul, à partir des constantes de mélanges. Elles coïncident à peu près avec celles qu'on peut théoriquement prévoir.

Il y aurait donc réaction partiellement normale et non totalement anormale, comme cela a lieu dans le cas des carbinols simples.

L'action de $SOCl^2$ sur le même éther conduit à l'α-chlorovinylacétate d'éthyle et à lui seul : la réaction serait ici totalement normale.

Ces réactions se répètent identiquement sur le vinylglycolate de métbyle, et avec des rendements meilleurs.

La juxtaposition au groupe CHOH< d'un groupe COOR — gêne donc la transposition allylique.

Sur la séparation des colloïdes du vin.

M. J. Ribéreau-Gayon fait la communication suivante :

Lorsqu'un vin limpide, exempt de matières protéiques, est ultrafiltré sur un sac de collodion, on recueille à la partie inférieure du sac un vin très concentré en gommes, et, sur les parois, la dextrane. Au lieu que les gommes traversent les filtres usuels, la dextrane est arrêtée, au moins en partie, non par adsorption, mais par un véritable tamisage. La présence de dextrane explique la difficulté de filtrer certains vins, pourtant limpides, par suite d'un colmatage très rapide; elle explique en outre que la filtration facilite les diverses floculations, les casses métalliques en particulier, dont les vins sont susceptibles : la dextrane, comme d'ailleurs les gommes, joue le rôle de colloïde protecteur.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 107. — Contribution à l'étude des dérivés de la biindone. Les classes des indanedione-biindones et des bis-biindones; par Mircea V. IONESCU et Horia SLUSANSCHI.

(23.3.1932.)

En condensant 4 mol. d'indanedione avec 1 mol. d'aldéhyde (alcoylique ou arylique) en solution pipérido-alcoolique, à l'ébullition, on obtient comme principal produit de la réaction l'alcoylidène-, ou, respectivement, l'arylidène-bis-biindone correspondante.

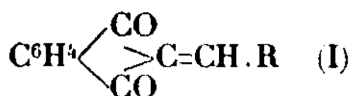
Par cette voie on a créé la classe des bis-biindones, qui compte ainsi 35 individus dont les propriétés sont communes et caractéristiques.

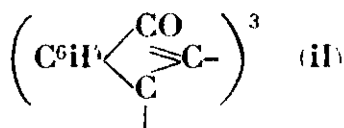
Dans le cas de la condensation des ortho-oxy-aldéhydes aryliques

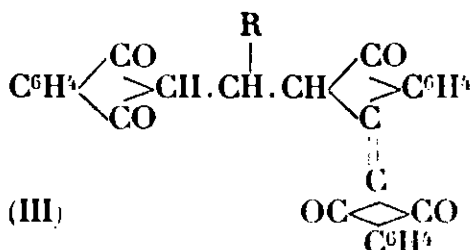
avec l'indanedione, l'arylidène-bis-biindone correspondante est accompagnée de son anhydro-dérivé.

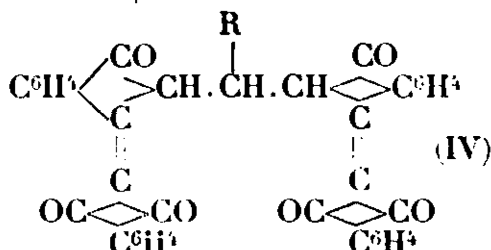
Dans ces conditions de condensation on isole dans certains cas, et comme produit secondaire de la réaction, l'alcoylidène-indanedione-biindone et le carbindogénide correspondants, qui constituent respectivement la phase intermédiaire et le premier produit de la condensation de l'indanedione avec l'aldéhyde.

Ainsi que l'un de nous l'a déjà montré (1), en condensant l'indanedione avec les aldéhydes aromatiques, en solution alcoolique et en présence de pipéridine comme catalyseur, on obtient, à côté du carbindogénide (2) correspondant (du type I) et de petites quantités de truxènequinone (3) (du type II), deux autres types de dérivés, à savoir: les arylidène-indanedione-biindones ($C^9H^5O^2.CH(R).C^{18}H^9O^3$) du type (III) et les arylidène-bis-biindones ($C^{18}H^9O^3.CH(R).C^{18}H^9O^3$) du type (IV).









La formation de ces derniers types de dérivés, obtenus comme produits secondaires dans les condensations ci-dessus, est due à plusieurs phénomènes de réaction superposés, qu'on peut définir comme phénomènes de condensation, d'addition et de substitution et dont la nature a été précisée dans les recherches antérieures par l'un de nous (4) Ces recherches ne laissent aucun doute sur l'existence de ces phénomènes et sur la constitution de ces types de dérivés. Cette constitution résulte des relations mutuelles des

(1) M. V. Ionescu et St. Secareanu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1927, t. **3**, p. 250.

(2) Wislicenus et A. Kötzle, *Ann. Chem.*, 1889, t. **252**, p. 75. — St. v. Kostanecki, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1183. — St. v. Kostanecki, et L. Laczkowski, *D. ch. G.*, t. **30**, p. 2138. — C. Liebermann, *D. ch. G.*, t. **30**, p. 3137. — W. Klobski et St. v. Kostanecki, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 720. — E. Noelting et H. Blum, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 2467. — E. Hoyer, *D. ch. G.*, t. **34**, p. 3269. — D. Radulescu et M. V. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1924, t. **2**, p. 174. — M. V. Ionescu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 1930, t. **47**, p. 210.)

(3) M. V. Ionescu, *Bull. Soc. chim. Fr.* (4), 1928, t. **43**, p. 447 et *D. ch. G.*, 1927, t. **60**, p. 1228.

(4) M. V. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1925, t. **3**, p. 18-40 et 54-59; 1926, p. 210-229; 1927, p. 381-393. — M. V. Ionescu et St. Secareanu, *Ibid*, 1926, p. 112-128; 1927, p. 250-284. — M. V. Ionescu et V. N. Georgescu, *Ibid.*, 1927, p. 230-239. — M. V. Ionescu et A. Georgescu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 1929, t. **45**, p. 428.

divers phénomènes de réaction qui ont permis d'obtenir le même dérivé par des voies différentes.

Dans les conditions indiquées ci-dessus, on a obtenu jusqu'à présent : (1)

a) Les dérivés du type (III) correspondant aux aldéhydes benzoïque, *p*- et *m*-toluylique ;

b) Les dérivés du type (IV) correspondant aux aldéhydes benzoïque, *p*- et *m*-toluylique, anisique, pipéronylique et 1-naphtylique.

Par d'autres voies ou a obtenu aussi, en dehors des dérivés déjà mentionnés :

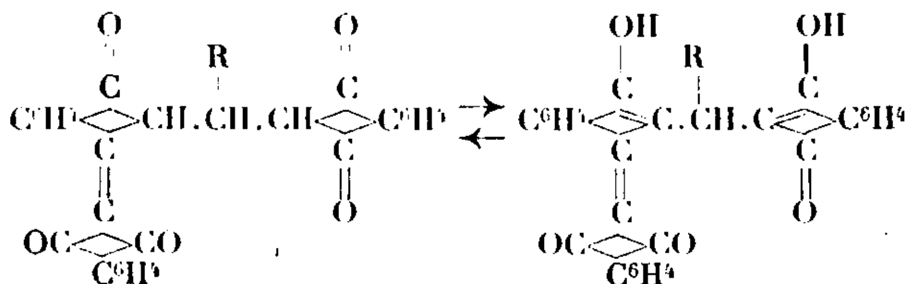
a) Les dérivés du type (III) correspondant aux aldéhydes *o*-, *m*-, *p*-chlorobenzoïque (5), *p*-oxybenzoïque, anisique, du dérivé acétylé de l'aldéhyde *p*-oxybenzoïque (1) et de l'aldéhyde formique (6) :

b) Le dérivé du type (IV) de l'aldéhyde formique (6).

Les indanedione-biindones (III) et les bis-biindones (IV) connues jusqu'à présent forment deux nouvelles classes de dérivés de la biindone, dont les propriétés caractéristiques sout les suivantes :

A. *Pour les indane-biindones* :

a) La couleur des substances est, dans tous les cas connus, crème pâle, parfois crème rosée, à cause d'une isomérisation partielle (énolisation) :



b) Le point de fusion des substances se trouve vers la température de 310° (avec décomposition).

c) La solubilité des substances dans les dissolvants habituels est faible. Elle est plus prononcée dans l'acide acétique cristallisable bouillant, ce qui rend possible la cristallisation de ces dérivés par concentration de leur solution acétique. Dans le benzène et les dissolvants analogues, ces substances sont pratiquement insolubles.

d) Dans les dissolvants énolisants, comme l'alcool, l'acétone, l'éthyl-méthyl-cétone, etc., ces substances se dissolvent très peu, avec une coloration rose violette, due à un phénomène de chromoisomérie.

e) Dans les alcalis alcooliques, ces substances se dissolvent avec une coloration très caractéristique, variant du rouge violet au rouge bordeaux.

(5) M. V. Ionescu et A. Georgescu, *loc. cit.*
(6) M. V. Ionescu et V. N. Georgescu, *loc. cit.*

B. *Pour les biindones* :

a) La couleur des substances est, dans tous les cas connus, jaune d'œuf.

b) Le point de fusion des substances est voisin de 240° (avec décomposition).

c) La solubilité des substances dans les dissolvants habituels est faible. Leur solubilité dans l'alcool ou l'acide acétique est pratiquement nulle, même à l'ébullition ; elle est plus prononcée dans le benzène bouillant, ce qui permet la cristallisation de ces dérivés par concentration de leur solution benzénique.

Les différences, du point de vue de la solubilité, entre le comportement des indanedione-biindones et des bis-biindones envers l'acide acétique et le benzène, rendent possible la séparation de ces deux types de dérivés de leur mélauge.

d) Dans les dissolvants énolisants, les biindones se dissolvent très peu avec uue faible coloration rose violette.

e) Dans les alcalis alcooliques, les bis-biindones se dissolvent, lentement à froid, rapidement à chaud, avec une coloration bleu indigo intense, très caractéristique.

En étudiant de plus près cette réaction, nous avons trouvé que dans ce cas on a affaire à plusieurs réactions superposées. En effet :

1° Dans l'ammoniaque alcoolique (ou dans les solutions alcooliques des amines alcoyliques) les bis-biindones se dissolvent avec une coloration jaune qui s'intensifie jusqu'au rouge orangé à chaud. C'est certainement un phénomène de salification, qui détermine en même temps un phénomène de chromoisomérie.

2° Dans les alcalis alcooliques, les bis-biindones se dissolvent à froid avec une coloration jaune à jaune orangé, qui vire lentement a froid, immédiatement à chaud, vers la coloration bleu indigo connue. Ce virage indique une profonde modification de l'édifice moléculaire du dérivé bis-biindonique et une nouvelle répartition du champ de valence de la substance.

Les classes des indanedione-biindones et des bis-biindones ne renferment en réalité, comme on l'a vu ci-dessus, qu'un nombre très restreint d'individus, dont l'existence est apparue comme une conséquence et une vérification d'une série de prémisses et de conclusions portées par l'un de nous dans les études sur les phénomènes d'addition des substances à hydrogène méthylénique actif aux systèmes conjugués hétérogènes asymétriques et les phénomènes de substitution subséquente (7).

A cause de cela, nous avons entrepris dans le présent travail une série de recherches dont le but est de développer surtout la classe des bis-biindones, en augmentant le nombre des individus, et d'établir la méthode générale de synthèse de ces substances comme principaux produits de réaction.

(7) Voir notes 3 et 4.

La condensation des aldéhydes aromatiques avec l'indanedione, en solution alcoolique et en présence de pipéridine comme catalyseur, mène en général, comme on l'a vu, à un mélange formé par le carbindogénide, le dérivé indanedione-biindonique et le dérivé bis-biindonique, à côté de petites quantités de truxènequinone. Du point de vue quantitatif, le produit principal de cette réaction est le carbindogénide; les quantités relativement faibles de dérivé indanedione-biindonique et bis-biindonique qui se forment dans ces conditions, sont certainement dues au fait que, dans les condensations étudiées jusqu'à présent on employait des quantités équimoléculaires d'aldéhyde et d'indanedione. Vu le mécanisme de formation de ces dérivés, le carbindogénide était nécessairement le produit principal de la réaction.

Mais on pouvait s'attendre a priori à ce que la condensation des composants dans la proportion de 1 mol. d'aldéhyde pour 4 mol. d'indanedione conduise à la formation du dérivé bis-biindonique comme produit principal de la réaction; c'est ce que l'expérience a pleinement vérifié.

En effet, en ajoutant quelques gouttes de pipéridine (environ une goutte de pipéridine par gramme d'indanedione) à la solution bouillante de 1 mol. d'aldéhyde et de 4 mol. d'indanedione dans l'alcool absolu, et en chauffant pendant 30 à 60 minutes suivant le cas, on obtient un produit de réaction dont on n'arrive à isoler que très peu de carbindogénide, et cela seulement dans quelques cas. En échange, les quantités de dérivé bis-biindonique sont prédominantes (jusqu'à 80 0/0 du rendement théorique).

Dans ces nouvelles conditions la formation du dérivé bis-biindonique est tellement facile, que le dérivé indanedione-biindonique correspondant, qui représente la phase intermédiaire entre le carbindogénide et le dérivé bis-biindonique, ne peut être isolé qu'en petites quantités, et seulement dans certains cas.

Ces nouvelles conditions expérimentales nous ont permis d'établir une méthode générale de synthèse des bis-biindones. Par la méthode ainsi établie nous avons condensé avec l'indancdione une série d'aldéhydes alcoyliques et aryliques, à savoir: les aldéhydes éthylique, propylique, butylique, isobutylique, isovalérique, œnanthique, hydrocinnamique, phénylacétique, benzoïque, furylique, *o*-, *m*- et *p*-chlorobenzoïque, *o*-, *m*- et *p*-nitrobenzoïque, *o*-, *m*- et *p*-méthoxybenzoïque, *o*-, *m*- et *p*-oxybenzoïque, pipéronylique, vératrique, oxy-2-méthoxy-3-benzoïque, oxy-2-méthoxy-4-benzoïque, vanillique, résorcylique, asarylique, cinnamique et *p*-diméthylaminobenzoïque.

Dans toutes ces conditions nous avons obtenu, en dehors de traces de truxènequinone, qui apparaissent constamment, et de la biindone, qui apparaît parfois parmi les produits de la réaction, les dérivés correspondants du type (IV). A côté de ces dérivés, nous avons également isolé, comme produits secondaires de la réaction, les dérivés du type (III) correspondant aux aldéhydes: éthylique, benzoïque, *o*-, *m*- et *p*-chlorobenzoïque, *o*-, *m*- et *p*-nitrobenzoïque. *o*- et *m*-méthoxybenzoïque, et les carbindogénides (I)

des aldéhydes (8) : *p*-chlorobenzoïque, *o*- et *p*-nitrobenzoïque, *m*-méthoxybenzoïque, pipéronylique, vératrique, asarylique et *p*-diméthylaminobenzoïque.

A l'exception des dérivés du type (IV) correspondant aux aldéhydes : benzoïque, anisique et pipéronylique, des dérivés du type (III) correspondant aux aldéhydes : benzoïque, *o*-, *m*- et *p*-chlorobenzoïque, et des carbindogénides (I) correspondant aux aldéhydes : *p*-chlorobenzolque, *o*- et *p*-nitrobenzoïque, pipéronylique et *p*-diméthylaminobenzoïque, tous les autres dérivés obtenus dans les condensations ci-dessus sont nouveaux et inconnus jusqu'à présent.

La totalité des substances nouvelles obtenues possèdent les propriétés générales des classes auxquelles elles appartiennent, à l'exception de la *p*-diméthylaminobenzylidène-bis-blindone et de l'*o*-nitrobenzylidène-bis-biindone, dont la couleur est plus profonde, à savoir orangé et jaune orangé, au lieu de jaune d'œuf.

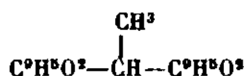
Les bis-biindones obtenues dans ces nouvelles conditions forment en général le produit principal de la réaction et peuvent être isolées, après une première purification, avec des rendements de 40 à 80 0/0, à l'exception de quelques cas, dans lesquels le rendement n'atteint que 17 à 20 0/0.

Vu le fait que le carbindogénide et le dérivé indanedionebiindonique représentent dans les réactions de condensations ci-dessus les phases initiale et intermédiaire, ces dérivés n'ont pu être isolés que dans quelques cas et avec de faibles rendements, à l'exception de la *p*-diméthylaminobenzylidène-indanedione et des trois nitrobenzylidène-indanediones, qui ont été isolées avec de bons rendements. Cette exception est due d'une part à la solubilité très faible dans l'alcool des trois derniers carbindogénides, d'autre part à l'effet perturbateur de l'amidogène de la *p*-diméthylaminobenzylidène-indanedione, qui empêche la transformation ultérieure de cette substance (par addition et substitution).

Dans le cas de la condensation de l'indanedione avec les *o*-oxyaldéhydes, on obtient à côté des bis-biindones (IV) correspondantes les anhydro-dérivés respectifs du type (V), à savoir les dérivés anhydro-bis-biindoniques des aldéhydes : salicylique, oxy-2-méthoxy-3-benzoïque, oxy-2-méthoxy-4-benzoïque et résorcylique.

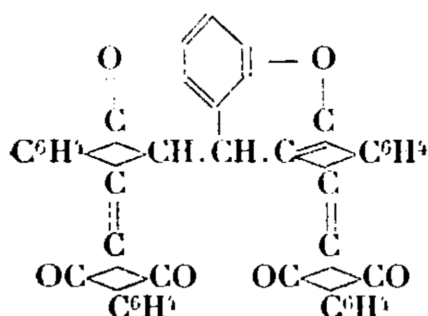
Nous attribuons à ces produits d'anhydrification, inconnus jusqu'à présent, la constitution (V) et non celle d'un isomère (VI),

(8) En condensant l'aldéhyde éthylique avec l'indanedione en solution alcoolique et en présence de pipéridine, on obtient, à côté des dérivés correspondants de types (III) et (IV), l'éthylidène-bis-indanedione (F. 254°) quand la concentration en aldéhyde est relativement grande par rapport à la quantité d'indanedione.

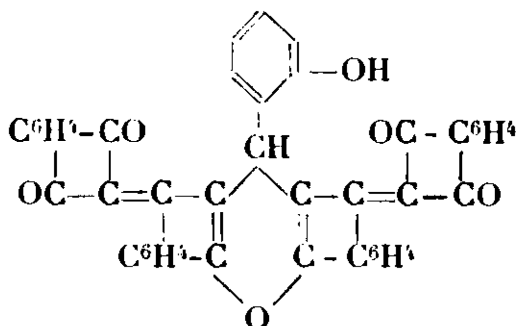


Nous faisons seulement la remarque que cette substance, déjà connue mais obtenue par une autre voie (D. Radulescu et V. N. Georgescu, *Bull. Soc. chim. Fr.* (4), 1925, t. 37, p. 1077), fond à 254° et non à 227° ; de même sa couleur est d'un blanc paille presque incolore, et non rosé.

pour la raison que, dans aucun autre cas, de formation des bis-biindones, on n'a pu isoler des dérivés pareils.



(V)



(VI)

Les propriétés générales de ces dérivés sont les suivantes :

a. Leur couleur est jaune citron.

b. Leur point de fusion se trouve vers 300°.

c. Leur solubilité dans l'alcool est très faible, même à l'ébullition, sans énolisation.

d. Dans les alcalis alcooliques, ces dérivés ne se dissolvent que très difficilement à chaud, avec une coloration rouge bordeaux qui vire lentement, après quelque temps, au rouge violet.

L'anhydro-résorcylidène-bis-biindone se dissout dans les alcalis alcooliques même à froid, avec une coloration jaune orangé, qui vire au bleu améthyste à chaud. Cette différence dans la manière de se comporter de ces dérivés doit être attribuée à l'oxydryle phénolique du résorcylidène-dérivé, dont la salification est très facile.

En dehors des substances nouvelles énumérées ci-dessus, nous avons encore obtenu la 1-naphtylidène-indanedione-biindone (F. 260°) : $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^{10}H^7}{C^{18}H^9O^3}>CH.C^9H^5O^2$.

Cette substance, inconnue jusqu'à présent, a été obtenue à côté de la 1-naphtylidène-bis-biindone déjà connue (P. F. 230°), par l'action de l'indanedione (3 mol.) sur la 1-naphtylidène-indanedione (1 mol.), en solution alcoolique et en présence de pipéridine.

Partie expérimentale.

Condensation des aldéhydes alcoyliques et aryliques avec l'indanedione, en solution dans l'alcool et la pipéridine.

Condensation. — A la solution bouillante (9) de 1 mol. d'aldéhyde et 4 mol. d'indanedione dans le volume nécessaire d'alcool absolu (en général 50 cm³ d'alcool pour 6-8 g. d'indanedione), on ajoute quelques gouttes de pipéridine (environ 1 goutte pour 1 g. d'indane-

(9) Dans le cas de condensation des aldéhydes très volatils (éthylique, propylique, etc.) on dissout d'abord l'indanedione dans l'alcool à l'ébullition ; ensuite on laisse refroidir la solution jusqu'à environ 35-40° et on ajoute l'aldéhyde par la partie supérieure du réfrigérant à reflux.

dione) et on continue à chauffer pendant environ 30 minutes (10) dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après ce laps de temps on neutralise la pipéridine avec quelques gouttes d'acide acétique cristaliisable et on filtre immédiatement à chaud le produit insoluble de la réaction, en le lavant sur le filtre avec un peu d'alcool froid.

SÉPARATION ET PURIFICATION. — A. *Les eaux-mères.* — Par refroidissement des eaux-mères alcooliques de la réaction, dans lesquelles devraient se trouver les carbindogénides, solubles dans l'alcool, on n'obtient aucune substance (11), ce qui prouve que les quantités de carbindogénide non transformées sont insignifiantes. Dans le cas des carbindogénides difficilement solubles dans l'alcool (12), on isole ces dérivés à côté du produit insoluble de la réaction resté sur le filtre.

Par refroidissement des eaux-mères alcooliques concentrées à petit volume (10-15 cm^3), on obtient seulement dans quelques cas de petites quantités de substance, constituée en général par un mélange impur de carbindogénide et dérivé indanedione-biindonique, qu'on sépare et qu'on purifie de la manière suivante :

Le mélange impur obtenu est bouilli avec un peu d'alcool et filtré immédiatement à chaud. Par refroidissement de la solution alcoolique ainsi obtenue, les petites quantités de carbindogénide se déposent. De cette manière nous avons isolé la *m-méthoxy-benzylidène-indanedione*, inconnue jusqu'à présent (13) (rendement 6 0/0), et d'autres carbindogénides connus, ainsi que l'éthylidène-bis-indanedioue (14).

Le produit resté insoluble dans l'alcool est généralement formé par le dérivé indanedione-biindonique respectif, qu'on purifie par

(10) Dans le cas des aldéhydes nitro-benzoïques, de l'aldéhyde cinnamique et de l'aldéhyde résorcylique, il est préférable de chauffer pendant 1 heure.

(11) Exception faite pour la *p*-diméthylamino-benzylidène-indanedione et les produits de condensation de l'aldéhyde résorcylique avec l'indanedione. Voir plus loin la description détaillée de ces deux cas.

(12) Les trois nitro-benzylidène-, la pipéronylidène-, la vératrylidène-, l'asarylidène- et la *p*-diméthylamino-benzylidène indanedione.

(13) Pour obtenir ce nouveau carbindogénide avec de bons rendements, on peut condenser les composants en proportion moléculaire. Ainsi en condensant 2,75 g. d'aldéhyde *m*-méthoxy-benzoïque avec 3 g. d'indanedione — temps de chauffe 30 min. — on obtient 3,6 g. de carbindogénide purifié.

(14) Si au lieu de condenser l'aldéhyde éthylique avec l'indanedione dans les proportions indiquées (1 mol./4 mol.) on utilise un excès d'aldéhyde (5-6 cm^3 pour 15 g. d'indanedione), on parvient à isoler dans les eaux-mères alcooliques l'éthylidène-bis-indanedione, en procédant de la manière suivante : la substance impure (4 g.) qui se dépose par refroidissement est filtrée puis mise à bouillir avec 25 cm^3 d'alcool ; on filtre de nouveau à chaud. Par refroidissement la solution alcoolique se prend en une masse qu'on laisse reposer pendant 2-3 jours. Après ce laps de temps, la masse devenue macrocristalline est filtrée et cristallisée 3 fois dans l'acide acétique. On obtient ainsi 2,5 g. d'une substance blanche jaunâtre qui est l'éthylidène-bis-indanedione (F. 254°). (Voir aussi note 8).

une ou deux cristallisations dans l'acide acétique cristallisable. De cette manière nous avons isolé les indanedione-biiudones connues des aldéhydes chloro-benzoïques (rendement 15-30 0/0).

En général les quantités de substance isolées par cette voie sont très petites.

B. *Le produit insoluble de la réaction.* — Le produit insoluble formé dans la réaction de condensation des aldéhydes avec l'indanedione est constitué en général, en dehors de traces de truxènequinone ou de petites quantités de biindone (15), par des quantités variables du carbindogénide (16), du dérivé indanedione-biindonique (17) et du dérivé bis-biindonique. Naturellement, les anhydro-dérivés des *o*-oxyaldéhydes se trouvent aussi dans ce mélange.

A l'exception des produits de condensation de l'indanedione avec les aldéhydes nitro-benzoïques, *o*- et *m*-oxybenzoïques, oxy-2-, méthoxy-3 et oxy-2, méthoxy-4-benzoïques, résorcylique et *p*-diméthylamino-benzoïque, la totalité des autres produits bruts de condensation peuvent être purifiés d'après les indications suivantes :

Le produit de la réaction, resté insoluble sur le filtre, est bouilli d'abord avec 100-200 cm³ d'alcool ordinaire et filtré immédiatement à chaud. Cette opération est faite dans le but de dissoudre et d'éliminer le carbindogénide respectif, dans les cas où celui-ci s'est formé en quantités importantes (18) et dans ceux dans lesquels il est difficilement soluble dans l'alcool (19).

Le produit resté insoluble dans l'alcool est bouilli avec 100-200 cm³ d'acide acétique cristallisabie, qui dissout le dérivé indanedione-biindonique, et ensuite filtré immédiatement à chaud. Par refroidissement de la solution acétique, on observe presque toujours une séparation de truxènequinone (traces), en flocons jaune citron (F. au-dessus de 320° ; insoluble dans les alcalis alcooliques même à l'ébullition), qu'on élimine par filtration. En concentrant à petit volume la solution acétique débarrassée de la truxènequinone déposée, le dérivé indanedione-biindonique se sépare en cristaux de couleur généralement crème pâle ou crème rosée, qu'on filtre immédiatement à chaud (20). Par une nouvelle cristallisation dans

(15) Celle-ci a été isolée du produit brut de condensation de l'indanedione avec les aldéhydes : résorcylique, cinnamique, phénylacétique et hydrocinnamique.

(16) Dans les cas où la solubilité de ceux-ci dans l'alcool est petite (note 12).

(17) Dans les cas où ces dérivés ont été isolés. Voir partie théorique.

(18) Ce que nous n'avons pu observer que dans les cas de condensation des aldéhydes asarylique (rendement 30 0/0) et *p*-diméthylamino-benzoïque.

(19) Pipéronylidène-, vératrylidène-, asarylidène- et *p*-diméthylamino-benzylidène-indanedione.

(20) Dans les cas où parmi les produits de la condensation se trouve aussi la biindone (voir note 15), celle-ci est dissoute par l'acide acétique et se dépose par refroidissement de la solution en cristaux de couleur jaune brun fondant à 206° ; dans les alcalis alcooliques ou aqueux, la biindone se dissout avec une coloration rouge violet intense et caractéristique.

l'acide acétique la substance devient pure. De cette manière nous avons isolé l'*o-* et la *m-méthoxy-benzylidène-indanedione-biindone* et l'*éthylidène-indanedione-biindone*, en petites quantités (rendement 2-15 0/0). Dans tons les autres cas le dérivé indanedione-biindonique correspondant n'apparaît pas. Pourtant l'ébullition avec l'acide acétique est sinon nécessaire, du moins recommandable, car les traces de truxènequinone, qui souillent le produit de la réaction, sont plus solubles dans l'acide acétique que dans le benzène et peuvent être éliminées plus facilement.

Le produit resté insoluble dans l'acide acétique est dissons dans un grand volume de benzène (21). La solution benzéniqne limpide est concentrée d'abord au tiers de son volume (quand on a plusieurs litres de solution on fait concentrer jusqu'à 700-800 cm^3) et ensuite refroidie. Par refroidissement il se sépare encore un peu de truxènequinone qu'on élimine en filtrant. La solution benzénique débarrassée de la truxènequinone est concentrée à petit volume (40-70 cm^3) et filtrée immédiatement à chaud ; dans la majeure partie des cas, presque toute la quantité dissoute du dérivé bis-biindonique se sépare en cristaux pendant la concentration de la solution et reste sur le filtre. Par une nouvelle cristallisation la substance devient pure. De cette manière nous avons obtenu les bis-biindones avec des rendements variant de 40-80 0/0 (après une première purification).

Première observation. — La purification des produits de condensation des aldéhydes nitro-benzoïques a été faite de la manière suivante :

Le produit de la réaction est bouilli avec 200-300 cm^3 d'acide acétique cristallisable et filtré immédiatement à chaud. La solution acétique contient en dehors des traces de truxènequinone, le carbindogénide (22) et le dérivé indanedione-biindonique. Par refroidissement la truxènequinone se sépare la première et peut être éliminée ; après 10-12 heures de repos le carbindogénide (23) (rendement environ 20 0/0) se dépose de la même solution. En concentrant à petit volume la solution acétique séparée des substances déposées ci-dessus, on obtient le dérivé indanedione-biindonique (rendement environ 10 0/0).

Le produit resté insoluble dans l'acide acétique, constitué par les dérivés bis-biindoniques correspondants, est cristallisé soit

(21) Quelquefois on doit utiliser 1000 cm^3 de benzène pour 0,4-0,5 g. de substance, mais en général la solubilité des dérivés bis-biindoniques est d'environ 4-7 g. dans 1000 cm^3 de benzène.

(22) Dans le cas de l'aldéhyde *m*-nitro-benzoïque, le carbindogénide n'a été obtenu qu'en réduisant la durée de la réaction de 1 heure à 30 minutes. D'autre part, la *p*-nitro-benzylidène-indanedione est soluble aussi dans l'alcool.

(23) Dans ces conditions nous avons obtenu une modification rouge orangé de l'*o*-nitrobenzylidène-indanedione, qui est généralement jaune citron. Le point de fusion est le même (185°). En acidulant la solution alcaline-alcoolique de la modification rouge orangé du carbindogénide, il s'en précipite la modification jaune citron.

dans le xylène (l'o-nitro-benzylidène-bis-biindone), soit dans le benzène. Rendement 20-40 0/0.

Seconde observation. — Le produit de condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'indanedione contient, en dehors du dérivé bis-biindonique, l'anhydro-bis-biindone correspondante. La séparation et la purification de ces substances se fait de la manière suivante :

Le produit brut de la réaction, lavé à l'alcool froid et séché, est bouilli avec un petit volume (400-500 cm³) de benzène (pour 15 g. de produit) et filtré immédiatement à chaud. L'anhydro-dérivé, beaucoup plus soluble dans le benzène que le dérivé bis-biindonique, passe en solution. Par concentration fractionnée de celle-ci on élimine les traces de truxènequinone et on obtient, par refroidissement de la solution benzénique concentrée, le dérivé anhydro-bis-biindoniqne qu'on purifie par deux nouvelles cristallisations dans le benzène (rendement 16 0/0).

Le produit resté insoluble dans les 400-500 cm³ de benzène, constitué par la *salicylidène-bis-biindone* est, par exception, plus soluble dans l'acide acétique cristallisable (environ 1 g. de substance dans 1000 cm³ d'acide acétique) que dans le benzène. Par concentration de la solution acétique, on l'obtient à l'état pur (rendement 59 0/0).

La *m-oxybenzylidène-bis-biindone* est, elle aussi, plus soluble dans l'acide acétique (1 g. dans 1000 cm³) que dans le benzène (rendement 67 0/0).

La *p-oxybenzylidène-bis-biindone* se dissout normalement dans le benzène.

Troisième observation. — Les produits de condensation des aldéhydes oxy-2. méthoxy-3- et oxy-2. méthoxy-4-benzoïques avec l'indanedione sont constitués, en dehors des traces de truxène quinone, par un mélange de dérivé bis-biindoniqne et de dérivé anhydro-bis-biindonique. Ce dernier est séparé comme dans le cas de l'anhydro-salicylidène-bis-biindone (voir ci-dessus), par ébullition avec un petit volume de benzène. En concentrant la solution benzénique obtenue, les petites quantités du dérivé bis-biindonique qui ont été dissoutes se séparent pendant la concentration, à côté du dérivé anhydro-bis-biindonique correspondant. En filtrant immédiatement à chaud la solution benzénique concentrée, on sépare le dérivé bis-biindonique; de la solution filtrée se dépose par refroidissement l'anhydro-dérivé qu'on purifie par deux nouvelles cristallisations (rendement 23 0/0).

Le dérivé bis-biindonique resté insoluble à l'extraction précédente est ensuite cristallisé dans un grand volume de benzène, comme d'habitude (rendement 40 0/0).

Condensation de l'aldéhyde résorcylique avec l'indanedione.

A la solution bouillante de 8 g. d'aldéhyde résorcylique et 12,8 g d'indanedione dans 120 cm³ d'alcool absolu on ajoute 13 gouttes de pipéridine et on continue à chauffer pendant 1 heure. Après ce laps de temps on neutralise la pipéridine avec quelques gouttes d'acide

acétique cristallisable et on filtre immédiatement le produit de la réaction, en le lavant sur le filtre avec un peu d'alcool froid.

a. Par refroidissement des eaux-mères alcooliques se déposent, au bout de 12 heures, 3 g. de substance, de couleur jaune verdâtre, qu'on filtre. Cette substance est bouillie avec 2 litres d'alcool, puis on filtre immédiatement à chaud.

Sur le filtre reste insoluble une substance jaune verdâtre (1,2 g.) qui après deux cristallisations dans le minimum de nitrobenzène devient pure, de couleur jaune citron, fondant au-dessus de 380°. C'est *l'anhydro-résorcylidène-bis-biindone.*

La solution alcoolique limpide obtenue ci-dessus est concentrée jusqu'à 150 cm³ et les petites quantités d'anhydro-résorcylidène-bis-biindone (0,2 g.) déposées pendant la concentration sont filtrées. Par refroidissement de cette solution, on obtient une substance jaune d'œuf, en paillettes brillantes (1,3 g.). Par deux nouvelles cristallisations dans l'alcool, la substance devient pure et fond à 229°. C'est la *résorcylidène-bis-biindone.*

b. Le produit insoluble de la réaction resté sur le filtre (6 g.) est cristallisé dans l'acide acétique et se montre identique à la biindone (F. 206° ; coloration rouge violet avec les alcalis alcooliques ou aqueux).

Condensation de l'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque avec l'indanedione.

A cause de l'effet perturbateur de l'amidogène de l'aldéhyde *p*-diméthylamino-benzoïque, la transformation ultérieure, par addition et substitution, du carbindogénide formé comme première phase de la réaction est tellement difficile, que l'utilisation de 4 mol. d'indanedione pour 1 mol. d'aldéhyde ne mène pas à la formation de grandes quantités de *p*-diméthylamino-benzylidène-bis-biindone. L'indanedione inutilisée dans la formation du carbindogénide et des très petites quantités de dérivé bis-biindonique, est retrouvée à la fin sous forme de biindone.

Il est plus recommandable de condenser les composants en proportion équimoléculaire. à savoir :

A la solution bouillante de 18 g. (1 mol.) d'aldéhyde *p*-diméthylamino-benzoïque et 15 g. (1 mol.) d'indanedione dans 150 cm³ d'alcool, on ajoute 15 gouttes de pipéridine et on continue à chauffer pendant 30 minutes. Ensuite on neutralise la pipéridine avec un peu d'acide acétique cristallisable et, après refroidissement, on filtre le produit de la réaction. Celui-ci est dissous dans un grand volume d'alcool (environ 3 litres). Par concentration fractionnée de la solution alcoolique limpide, on obtient diverses portions de substance, les unes de couleur violacée, à reflets métalliques, les autres de couleur rouge brique.

La substance de couleur violacée à reflets métalliques est constituée par le carbindogénide pur (F. 198°).

Les portions de substance de couleur rouge brique sont constituées par un mélange de carbindogénide, de dérivé bis-biindonique et d'une troisième substance inconnue. En effet, par extractions

répétées avec 200 cm^3 d'alcool, on dissout le carbindogénide, en obtenant à la fin, comme produit insoluble dans cette quantité d'alcool, une poudre rouge brique, impure (1 g.).

Ce produit est dissous dans 500 cm^3 de benzène bouillant. La solution benzénique est concentrée à 50 cm^3 et filtrée à chaud. Sur le filtre reste une petite quantité (environ 0,1 g.) d'une substance cristalline noire violacée, fondant au-dessus de 300° et qui ne contient pas d'azote. Ce n'est donc pas un dérivé de l'aldéhyde *p*-diméthylamino-benzoïque.

Par refroidissement de la solution benzénique concentrée et filtrée, se sépare au bout de 12 heures une substance rouge orangé, qui après une nouvelle cristallisation devient pure, se présente en superbes cristaux d'un rouge orangé intense et fond à 205°. Cette substance, d'après sa composition et ses propriétés, est la *p-diméthylamino-benzylidène-bis-biindone*.

Action de la 1-naphtylidène-indanedione sur l'indanedione.

A la solution bouillante de 1,2 g. (1 mol.) de naphtylidène-indanedione et 1,85 g. (3 mol.) d'indanedione dans 50 cm^3 d'alcool absolu on ajoute 3 gouttes de pipéridine et on continue à chauffer pendant 40 minutes. Après neutralisation de la pipéridine avec un peu d'acide acétique cristallisable, on filtre immédiatement le produit de la réaction, et le lave sur le filtre avec un peu d'alcool froid.

Le produit de la réaction resté insoluble sur le filtre (2,15 g.) est complètement dissous dans 1,25 litres d'acide acétique cristallisable. La solution acétique limpide est concentrée à 100 cm^3 et refroidie. Par refroidissement, un peu de truxènequinone, qu'on élimine par filtration, se sépare pendant la première demi-heure. On laisse ensuite la solution acétique limpide reposer pendant 36 heures ; après ce laps de temps on filtre la substance jaune d'œuf qui s'y est déposée (1,6 g.). Après une nouvelle cristallisation la substance devient pure et fond à 230°. C'est la *1-naphtylidène-bis-biindone* connue.

La solution acétique débarrassée des substances déposées ci-dessus est concentrée à 10 cm^3 et refroidie. Par refroidissement se dépose une substance crème pâle (0,5 g.) qui après une nouvelle cristallisation devient pure et fond à 260°. C'est la *1-naphtylidène-indanedione-biindone*, inconnue jusqu'à présent.

A. *Dérivés bis-biindoniques.*

Ethylidène-bis-biindone : $C^{38}H^{22}O^6$ (F. 263°) :

I. Subst., 0,0930 g.; CO^2, 0,2718 g.; H^2O, 0,0308 g. — II. Subst., 0,0956 g.; CO^2, 0,2787 g.; H^2O, 0,0317 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,70; II 0/0, 3,62. II : C 0/0, 79,50; H 0/0. 3,78. — Calc. : C 0/0, 79,44; H 0/0, 3,83.

Propylidène-bis-biindone : $C^{39}H^{24}O^6$ (F. 265°) :

I. Subst., 0,0967 g. ; CO^2, 0,2826 g.; H^2O, 0,0344 g. — II. Subst., 0,0975 g. ; CO^2, 0,2848 g.: H^2O, 0,0348 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,70; H 0/0, 3.95. II. C 0/0, 79,66; H 0/0, 3,96. — Calc. : C 0/0, 79,59; H 0/0, 4,08.

Butylidène-bis-biindone : $C^{40}H^{26}O^{6}$ (F. 256°).

I. Subst., 0,0983 g.; CO^{2}, 0,2876 g.; $H^{2}O$, 0,0376 g. — II. Subst., 0,0978 g.; CO^{2}, 0,2862 g.; $H^{2}O$, 0,0376 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,79; H 0/0, 4,25. — II. C 0/0, 79,81; H 0/0, 4,27. — Calc. : C 0/0, 79,73; H 0/0, 4,31.

Isobutylidène-bis-biindone : $C^{40}H^{26}O^{6}$ (F. 234°).

I. Subst., 0,0972 g.; CO^{2}, 0,2842 g.; $H^{2}O$, 0,0373 g. — II. Subst., 0,0954 g.; CO^{2}, 0,2791 g.; $H^{2}O$, 0,0364 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,74; H 0/0, 4,26. II C 0/0, 79,78; H 0/0, 4,23. — Calc. : C 0/0, 79,73; H 0/0, 4,31.

Isovalérylidène-bis-biindone : $C^{41}H^{28}O^{6}$ (F. 263°).

I. Subst., 0,0936 g.; CO^{2}, 0,2744 g.; $H^{2}O$, 0,0372 g. — II. Subst., 0,0983 g.; CO^{2}, 0,2870 g.; $H^{2}O$, 0.0380 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,95; H 0/0, 4,41. II. C 0/0, 79,62; H 0/0, 4,29. — Calc. : C 0/0, 79,87; H 0/0, 4,54.

Oenanthylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{32}O^{6}$ (F. 256°).

I. Subst., 0,0978 g., CO^{2}, 0,2875; $H^{2}O$. 0,0423 g. — II. Subst., 0,0934 g.; CO^{2}, 0,2735 g.; $H^{2}O$, 0,0410 g. — Trouvé : I. C 0/0, 80,17; H 0/0, 4,80. II. C 0/0, 79,86; H 0/0, 4,87. — Calc. : C 0/0, 80,12; H 0/0, 4,96.

Hydrocinnamylidène-bis-biindone $C^{45}H^{28}O^{6}$ (F. 251°).

I. Subst., 0,0948 g. CO^{2}, 0,2832 g.; $H^{2}O$, 0,0365 g. — II. Subst., 0,0975 g.; CO^{2}, 0,2913 g.; $H^{2}O$, 0,0370 g. — Trouvé : I. C 0/0, 81,47; H 0/0, 4,27. II. C 0/0, 81,48; H 0/0, 4,21. — Calc. : C 0/0, 81,32; H 0/0, 4,21.

Phényléthylidène-bis-biindone : $C^{44}H^{26}O^{6}$ (F. 227°).

I. Subst., 0,1297 g.; CO^{2}, 0,3878 g.; $H^{2}O$, 0,0466 g. — II. Subst., 0,1135; CO^{2}, 0,3396 g., $H^{2}O$, 0,0411 g. — Trouvé : I. C 0/0, 81,54; H 0/0, 3,99. II. C 0/0, 81,57; H 0/0, 4,02. — Calc. : C 0/0, 81,23; H 0/0, 4,00.

Furylidène-bis-biindone : $C^{41}H^{32}O^{7}$ (F. 230°).

I. Subst., 0,1186 g.; CO^{2}, 0,3421 g.; $H^{2}O$, 0,0371 g. — II. Subst., 0,0948 g.; CO^{2}, 0,2728 g.; $H^{2}O$, 0,0310 g. — Trouvé : I. C 0/0, 78,66; H 0/0, 3,47. II. C 0/0, 78,48; H 0/0, 3,63. — Calc. : C 0/0, 78,59; H 0/0, 3,51.

o-Chlorobenzylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{23}O^{6}Cl$ (F. 295°).

I. Subst., 0,0934 g.; CO^{2}, 0,2640 g.; $H^{2}O$, 0,0285 g. — II. Subst., 0,2168 g.; ClAg, 0,0451 g. — Trouvé : I. C 0/0, 77,08; H 0/0, 3,39. II. Cl 0/0, 5,14. — Calc. : C 0/0, 76,95; H 0/0, 3,43; Cl 0/0, 5,29.

m-Chlorobenzylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{23}O^{6}Cl$ (F. 238°).

I. Subst., 0,0928 g.; CO^{2}, 0,2621 g.; $H^{2}O$, 0,0285 g — II. Subst., 0,2356 g.; ClAg, 0,0481 g. — Trouvé : I. C 0/0, 77,02; H 0/0, 3,41. II. Cl 0/0, 5,05. — Calc. : C 0/0, 76,95; H 0/0, 3,43; Cl 0/0, 5,29.

p-Chlorobenzylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{23}O^{6}Cl$ (F. 251°).

I. Subst., 0,0946 g.; CO^{2}, 0,2674 g.; $H^{2}O$, 0,0286 g. — II. Subst., 0,2238 g.; ClAg, 0,0462 g. — Trouvé : I. C 0/0, 77,09; H 0/0, 3,35. — II. Cl 0/0, 5,10. — Calc. : C 0/0, 76,95; H 0/0, 3,43; Cl 0/0, 5,29.

o-Nitrobenzylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{23}O^{8}N$ (F. 289°).

I. Subst., 0,0975 g.; CO^{2}, 0,2713 g.; $H^{2}O$, 0,0291 g. — II. Subst., 0,012650 g.; N^{2} sec à 18° et 732 mm. 0,24 cm³. — Trouvé : I. C 0/0, 75,88; H 0/0, 3,31. II. N 0/0, 2,07. — Calc. : C 0/0, 75,77; H 0/0, 3,35; N 0/0, 2,05.

m-Nitrobenzylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{23}O^{8}N$ (F. 232°).

I. Subst., 0,0982 g.; CO^{2}, 0,2734 g.; $H^{2}O$, 0,0293 g. — II. Subst., 0,013270 g.; N^{2} sec à 18° et 732 mm. 0,24 cm³. — Trouvé : I. C 0/0, 75,93; H 0/0, 3,31. II. N 0/0, 1,98. — Calc. : C 0/0, 75,77, H 0/0, 3,35; N 0/0, 2,05.

p-Nitrobenzylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{23}O^{8}N$ (F. 232°).

I. Subst., 0,0995 g.; CO^{2}, 0,2763 g.; $H^{2}O$, 0,0295 g. — II. Subst., 0,014690 g.; N^{2} sec à 18° et 732 mm. 0,26 cm³. — Trouvé : I. C 0/0, 75,73; H 0/0, 3,29. II, N 0/0, 1,95. — Calc. : C 0/0, 75,77. H 0/0, 3.35; N 0/0, 2,05.

o-Méthoxybenzylidène-bis-biindone : $C^{44}H^{26}O^{7}$ (F. 256°).

I. Subst., 0,0986 g.; CO^{2}, 0,2872 g.; $H^{2}O$, 0,0342 g. — II. Subst., 0,0973 g.

CO^2, 0,2832 g.; H^2O, 0,0337 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,43 ; H 0/0, 3,85. II. C 0/0, 79,38; H 0/0, 3,84. — Calc. : C 0/0, 79,27; H 0/0, 3,90.

m-Méthoxybenzylidène-bis-biindone : $C^{44}H^{26}O^7$ (F. 231°).

I. Subst., 0,0982 g.; CO^2, 0,2856 g.; H^2O, 0,0337 g. — II. Subst., 0,0975 g.; CO^2, 0,2832 g.; H^2O, 0,0335 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,31; H 0/0, 3,81. II. C 0/0, 79,21; H 0/0, 3,81. — Calc. : C 0/0, 79,27; H 0/0, 3,90.

Salicylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{24}O^7$ (F. 213°).

I. Subst., 0,0943 g.; CO^2, 0,2738 g.; H^2O, 0,0312 g. — II. Subst., 0,0974 g.; CO^2, 0,2823 g.; H^2O, 0,0316 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,18; H 0/0, 3,67. II. C 0/0, 79,04; H 0/0, 3,60. — Calc. : C 0/0, 79,14; H 0/0, 3,68.

m-Oxybenzylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{24}O^7$ (F. 272°).

I. Subst., 0,0959 g.; CO^2, 0,2774 g., H^2O, 0,0301 g. — II. Subst., 0,0963 g.; CO^2, 0,2788 g.; H^2O, 0,0304. — Trouvé : I. C 0/0, 78,88; H 0/0, 3,48. II. C 0/0, 78,95; H 0/0, 3,50. — Calc. : C 0/0, 79.14; H 0/0, 3,68.

p-Oxybenzylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{24}O^7$ (F. 228°).

I. Subst., 0,0946 g.; CO^2, 0,2740 g.; H^2O, 0,0310 g. — II. Subst., 0,0981 g.; CO^2, 0,2845 g.; H^2O, 0,0318 g. — Trouvé : I. C 0/0, 78,99; H 0/0. 3,64. II. C 0/0, 79,09 ;H 0/0, 3,60. — Calc. : C 0/0, 79,14; H 0/0, 3,68.

Vératrylidène-bis-biindone : $C^{45}H^{28}O^8$ (F. 212°).

I. Subst., 0,1100 g.; CO^2, 0,3136 g.; H^2O, 0,0378 g. — II. Subst., 0,0963 g.; CO^2, 0,2735 g.; H^2O, 0,0362 g. — Trouvé · I. C 0/0, 77,75; H 0/0, 3,82. II. C 0/0, 77,45; H 0/0, 4,17. — Calc. : C 0/0 77.58; H 0/0, 4,02.

2-Oxy-3-méthoxy-benzylidène-bis-biindone : $C^{44}H^{26}O^8$ (F. 227°).

I. Subst., 0,0956 g.; CO^2, 0,2720 g ; H^2O, 0,0312 g. — II. Subst., 0,0945 g.; CO^2, 0,2690 g.; H^2O, 0,0307 g. — Trouvé: I. C 0/0, 77,59; H 0/0, 3,62. II. C 0/0, 77,63; H 0/0, 3,60. — Calc. : C 0/0, 77,41; H 0/0, 3,81.

2-Oxy-4-méthoxy-benzylidène-bis-biindone : $C^{44}H^{26}O^8$ (F. 225°).

I. Subst., 0,0963 g.; CO^2, 0,2730 g.; H^2O, 0,0316 g. — II. Subst., 0,0978 g.; CO^2, 0,2778 g.; H^2O, 0,0325 g. — Trouvé : I. C 0/0, 77,40; H 0/0, 3,64 II. C 0/0, 77,46; H 0/0, 3,69. — Calc. : C 0/0, 77,41; H 0/0, 3,81.

Vanillidène-bis-biindone : $C^{44}H^{26}O^8$ (F. 219°).

I. Subst., 0,0948 g.; CO^2, 0,2697 g.; H^2O, 0,0312 g. — II. Subst., 0,0953 g.; CO^2, 0,2708 g.; H^2O, 0,0318 g. — Trouvé : I. C 0/0, 77,58; H 0/0, 3,65. II. C 0/0, 77,49; H 0/0, 3,70. — Calc. : C 0/0, 77,41; H 0/0, 3,81.

Résorcylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{24}O^8$ (F. 229°).

I. Subst., 0, 0962 g.; CO^2, 0,2722 g.; H^2O, 0,0320 g. — II. Subst., 0,0978 g.; CO^2. 0,2773; H^2O, 0,0324. — Trouvé : I. C 0/0, 77,16; H 0/0, 3,69. II. C 0/0, 77,32; — H 0/0, 3,68. — Calc. : C 0/0, 77,24; H 0/0, 3,59.

Asarylidène-bis-biindone $C^{46}H^{30}O^9$ (F. 253°).

I. Subst., 0,0957 g.; CO^2, 0,2672 g.; H^2O, 0,0358 g. — II. Subst., 0,0944 g.; CO^2, 0,2635 g ; H^2O, 0,0353 g. — Trouvé : I. C 0/0, 76,14; H 0/0, 4,15. II. C 0/0, 76,12; H 0/0, 4,15. — Calc. : C 0/0, 76,08; H 0/0, 4,13.

Cinnamylidène-bis-biindone : $C^{45}H^{26}O^6$ (F. 233°).

I. Subst., 0,1184 g.; CO^2, 0,3535 g.; H^2O, 0,0405 g. — II. Subst., 0,1216 g.; CO^2, 0,3634 g.; H^2O, 0,0412. — Trouvé : I. C 0/0, 81,42; H 0/0, 3,80. II. C 0/0, 81,50; H 0/0, 3,76. — Calc. : C 0/0, 81,57; H 0/0, 3,92.

p-Diméthylamino-benzylidène-bis-biindone : $C^{45}H^{29}O^6N$ (F. 203°).

I. Subst., 0,0865 g.; CO^2, 0,2520 g.; H^2O, 0,0329 g. — II. Subst., 0,013740 g.; N^2 sec à 18° et 732 mm. 0,25 cm^3. — Trouvé : I. C 0/0, 79,45; H 0/0, 4,22. II. N 0/0, 2,01. — Calc. : C 0/0, 79,52; H 0/0, 4,27; N 0/0, 2,06,

B. *Anhydro dérivés bis-biindoniques.*

Anhydro-salicylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{22}O^6$ (F. 309°).

I. Subst., 0,0957 g.; CO^2, 0,2856; H^2O, 0,0275 g. — II. Subst., 0,1045 g.; CO^2, 0,3126 g.; H^2O, 0,0310 g. — Trouvé : I. C 0/0, 81,39; H 0/0, 3.19. — II. C 0/0, 81,58; H 0/0, 3,28. — Calc. : C 0/0, 81,36; H 0/0, 3,49.

Anhydro-2-oxy-3-méthoxy-benzylidène-bis-biindone : $C^{44}H^{24}O^7$ (F. 296°).

I. Subst., 0,1299 g.; CO^2, 0,3785 g.; H^2O, 0,0412 g. — II. Subst., 0,0986 g.; CO^2, 0,2878 g.; H^2O, 0,0328 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,46; H 0/0, 3,52. II. C 0/0, 79,60; H 0/0, 3,69. — Calc. : C 0/0, 79,51; H 0/0, 3,61.

Anhydro-2-oxy-4-méthoxy-benzylidène-bis-biindone : $C^{44}H^{24}O^7$ (F. 304°).

I. Subst., 0,0950 g.; CO^2, 0,2765 g.; H^2O, 0,0318 g. — II. Subst., 0,0938 g.; CO^2, 0,2731 g.; H^2O, 0,0315 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,37; H 0/0, 3,71. II. C 0/0, 79,40; H 0/0, 3,73. — Calc. : C 0/0, 79,51; H 0/0, 3,61.

Anhydro-résorcylidène-bis-biindone : $C^{43}H^{22}O^7$ (F. $>$ 380°).

I. Subst., 0,1033 g.; CO^2, 0,3001 g.; H^2O, 0,0302 g. — II. Subst., 0,0997 g.; CO^2, 0,2898 g.; H^2O, 0,0295 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,23; H 0/0, 3,24. II. C 0/0, 79,27; H 0/0, 3,28. — Calc. : C 0/0, 79,38; H 0/0, 3,38.

C. *Dérivés indanedione-biindoniques.*

Ethylidène-indanedione-biindone : $C^{29}H^{18}O^5$ (F. 278°).

I. Subst., 0,0931 g.; CO^2, 0,2665 g.; H^2O, 0,0323 g. — II. Subst., 0,1028 g.; CO^2, 0,2943 g.; H^2O, 0,0363 g. — Trouvé : I. C 0/0, 78,06; H 0/0, 3,85. II. C 0/0, 78,07; H 0/0, 3,92. — Calc. : C 0/0, 78,02 ; H 0/0, 4,03.

o-Nitrobenzylidène-indanedione-biindone : $C^{34}H^{19}O^7N$ (F. 283°).

I. Subst., 0.0967 g.; CO^2, 0,2620 g.; H^2O, 0,0292 g. — II. Subst., 0,016510 g.; N^2 sec à 18° et 731 mm. 0,32 cm³ — Trouvé : I. C 0/0, 73,89 ; H^2O, 3,35. II. N 0/0, 2,15. — Calc. : C 0/0, 73,77; H 0/0, 3,43 ; N 0/0, 2,53.

m-Nitrobenzylidène-indanedione-biindone : $C^{34}H^{19}O^7N$ (F. 240).

I. Subst., 0,0975 g.; CO^2, 0,2644 ; H^2O, 0,0295 g. — II. Subst., 0,015460 g.; N^2 sec à 16° et 732 mm. 0,33 cm³. — Trouvé : I. C 0/0, 73,95 ; H 0/0, 3,36. II. N 0/0, 2,38. — Calc. : C 0/0, 73,77; H 0/0. 3,43; N 0/0, 2.53.

p-Nitrobenzylidène-indanedione-biindone : $C^{34}H^{19}O^7N$ (F. 240°).

I. Subst., 0,0986 g.; CO^2, 0.2674 g.; H^2O, 0,0301 g. — II. Subst., 0,014230 g. N^2 sec à 16° et 732 mm. 0,32 cm³. — Trouvé : I. C 0/0, 73,96; H 0/0, 3,39 II. N 0/0, 2,51. — Calc. : C 0/0, 73,77 ; H 0/0, 3,43; N 0/0, 2,53.

o-Méthoxybenzylidène-indanedione-biindone : $C^{35}H^{22}O^6$ (F. 275°).

I. Subst., 0,0998 g.; CO^2, 0,2855 g.; H^2O, 0,0375 g. — II. Subst., 0,0982 g.; CO^2, 0,2811 g.; H^2O, 0,0369 g. — Trouvé : I. C 0/0, 78,01; H 0/0, 4,17. II. C 0/0, 78,06; H 0/0, 4.17. — Calc. : C 0/0, 78,06; H 0/0, 4,09.

m-Méthoxybenzylidène-indanedione-biindone : $C^{35}H^{22}O^6$ (F. 260°).

I. Subst., 0,0945 g.; CO^2, 0,2707 g,; H^2O, 0,0353 g. — II. Subst., 0,0963 g.; CO^2, 0,2756 g.; H^2O, 0.0351 g. — Trouvé : I. C 0/0, 78,12; H 0/0, 4,15, II. C 0/0, 78,05; H 0/0, 4,04. — Calc. : C 0/0, 78,06; H 0/0, 4,09.

1-Naphtylidène-indanedione-biindone : $C^{38}H^{22}O^5$ (F. 260°).

I. Subst., 0,0879 g.; CO^2, 0,2638 g.; H^2O, 0,0300 g. — II. Subst., 0,0862 g.; CO^2 0,2583 g.; H^2O, 0,0298 g. — Trouvé : I. C 0/0, 81,84; H 0/0, 3,79. II. C 0/0, 81.72; H 0/0, 3,84. — Calc. : C 0/0, 81,72; H 0/0, 3.94.

D. *Carbindogénides.*

m-Méthoxybenzylidène-indanedione : $C^{17}H^{12}O^{3}$ (F. 143°).
I. Subst., 0,1032 g.; CO^{2}, 0,2926 g.; $H^{2}O$, 0,0427 g. — II. Subst., 0,1025 g.; CO^{2}, 0,2904 g.; $H^{2}O$, 0,0420 g. — Trouvé : I. C 0/0, 77,32; H 0/0, 4,59. II C 0/0, 77,26; H 0/0, 4,55. — Calc. : C 0/0, 77,27; H 0/0, 4,54.

Vératrylidène-indanedione : $C^{18}H^{14}O^{4}$ (F. 205°).
I. Subst., 0,0958 g.; CO^{2} 0,2582 g., $H^{2}O$, 0,0401 g. — II. Subst., 0,0924 g.; CO^{2}, 0,2489 g.; $H^{2}O$, 0,0389 g. — Trouvé: I. C 0/0, 73,50; H 0/0, 4,65. II. C 0/0, 73,46; H 0/0, 4,67. — Calc. : C 0/0, 73,46; H 0/0, 4,76.

Asarylidène-indanedione : $C^{19}H^{16}O^{5}$ (F. 206°).
I. Subst., 0,0997 g.; CO^{2}, 0,2556 g.; $H^{2}O$, 0,0442 g. — II. Subst., 0,0924 g.; CO^{2}, 0,2375 g.; $H^{2}O$, 0,0418 g. — Trouvé : I. C 0/0, 69,91; H 0/0, 4,92. II. C 0/0, 70,10; H 0/0, 5,02. — Calc. : C 0/0, 70,37; H 0/0, 4,93.

E. *Ethylidène-bis-indanedione* : $C^{20}H^{14}O^{4}$ (F. 254°).

I. Subst., 0,0915 g.; CO^{2}, 0,2543 g.; $H^{2}O$, 0,0370 g. — II. Subst., 0,0953 g. CO^{2}, 0,2639 g.; $H^{2}O$, 0,0382 g. — Trouvé : I. C 0/0, 75,79; H 0/0, 4,49. II. C 0/0, 75,52; H 0/0, 4,45. — Calc. : C 0/0. 75,47; H 0/0, 4,40.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 108. — Techniques spectrographiques de microanalyse: Applications à la détection histologique de certains éléments; par MM. Albert MOREL et Albert POLICARD.

(30.4.1932.)

L'histologie normale ou pathologique et la toxicologie expérimentale s'intéressent à la localisation de certains éléments chimiques dans des portions d'organes extrêmement réduites comme dimensions. Pour l'étudier nous utilisons deux techniques :

1° Un complément de la méthode de microincinération de Policard (*Bull. Soc. Chim.*, 1923), est fourni par l'analyse spectrographique. Pour cela les cendres sont dissoutes dans un petit volume d'acide chlorhydrique décinormal et on fait passer cette solution dans un tube capillaire en quartz transparent, placé verticalement entre 2 électrodes de platine, l'une en forme de cupule reliée à la terre, l'autre constituée par un fil plongeant dans le tube et amenant un courant de haute fréquence shunté. Le passage de l'étincelle permet de déceler sur des spectrogrammes les raies caractéristiques des éléments cherchés ;

2° D'autre part, pour préciser davantage la localisation de ceux-ci et réduire à moins d'un millim. les dimensions du territoire histologique minéralisé, les coupes fraîches, non incinérées, sont placées sur une lame de platine, reliée à la terre, et au-dessous d'un fil métallique amenant le courant de haute fréquence. Les étincelles, dont on peut régler la longueur en rapprochant plus ou moins la platine et le révolver du microscope à éclairage latéral, qui servent de supports à ces électrodes, minéralisent et volatilisent les éléments de territoires bien limités des coupes. On peut, en faisant varier par là leurs effets calorifiques, réaliser des conditions de détection spectrographique de ces éléments, en rapport avec la résistance de leurs formes chimiques, et réduire le temps de pose à quelques secondes

La méthode d'analyse spectrale a donné trop de résultats admirables entre les mains de ses propagandistes : Lecoq de Boisbaudran, A. de Gramont, G. Urbain, J. Bardet, pour qu'il nous soit permis d'insister sur ses avantages, que ces savants ont si bien fait ressortir (1). Au cours de ces dernières années l'attention de la Société chimique a été attirée sur son utilisation dans l'étude de quelques problèmes de chimie minérable. C'est ainsi que MM. Jolibois et Bossuet (2) l'ont préconisée en juillet 1925 pour la recherche des traces d'or, MM. Bayle et Amy (3) en mars 1928 pour celle de traces de divers métaux déposés électrolytiquement sur une aiguille métallique, recherche que M. Pierre Urbain (4) a montré en 1930 pouvoir être effectuée d'une manière quantitative grâce à l'emploi du microphotomètre enregistreur. En juillet 1929 M. Bouchetal de la Roche (5) a décrit une méthode de dosage de l'anhydride carbonique et de divers gaz par photométrie des spectrogrammes fournis par une étincelle condensée éclatant dans le mélange à analyser.

Convaincus d'après cela du puissant intérêt que peut présenter en microchimie la spectrographie, nous nous sommes appliqués à l'utiliser pour la solution de certains problèmes, qui nous sont posés par nos recherches d'histologie et de toxicologie expérimentale. Nous croyons utile de faire connaître les techniques que nous lemployons parce que beaucoup de biologistes et de pharmacoogues se trouvent d'avoir à résoudre des problèmes semblables, et que, jusqu'ici du moins, peu nombreux, — sauf à l'étranger, cependant, où, quelques biologistes et pathologistes utilisent la méthode spectrographique, principalement : Ramage, Sheldon, Okajyma, Wa. et We. Gerlach (v. bibliographie [6]) — sont ceux qui semblent s'être décidés à recourir à l'analyse spectrographique, probablement par ce qu'ils ne se sont pas familiarisés avec ses techniques, sur la facilité relative d'exécution desquelles G. Urbain a cependant bien insisté (v. Préface de l'*Atlas de spectre d'arc* de J. Bardet).

Dans ces problèmes il s'agit de localiser la présence de certains éléments chimiques, normaux ou anormaux, dans des portions d'organes extrêmement restreintes comme dimensions. Pour effectuer ces recherches, que les méthodes de l'analyse chimique ne nous auraient pas permis d'exécuter, nous avons suivi deux techniques.

I. *Technique dans laquelle l'étincelle jaillit au sein d'une solution des cendres du fragment d'organe.*

L'un de nous : A. Policard (7), a, en 1923, décrit une méthode de microincinération applicable aux recherches histochimiques, qui permet de localiser la distribution topographique de l'ensemble des éléments minéraux fixes, restés sous la forme de cendres, dans une coupe histologique d'organe, que l'on a brûlée dans un microfour. Un complément indispensable de cette méthode devait être cherché dans une technique suffisamment sensible de caractérisation des éléments. En dehors des réaction microchimiques souvent très difficiles à appliquer, sauf dans le cas du fer, dans des mélanges

aussi complexes, l'analyse spectrale nous a paru susceptible de la réaliser. C'est pourquoi nous nous sommes efforcés de la mettre au point dans les conditions de travail de nos laboratoires, qui ne sont point spécialisés dans les travaux de physique.

Nous avons commencé par dissoudre dans 1 cm^3 d'acide chlorhydrique ou nitrique décinormal les portions de cendres jugées intéressantes, dont le poids était déterminé avec une microbalance sensible au millième de milligramme, et nous avons pulvérisé cette solution dans la flamme d'un bec Bunsen alimenté par un mélange de gaz, d'air et d'oxygène, à l'aide d'un dispositif imaginé avec la collaboration de M. Bouchetal de la Roche, que nous remercions ici des indications précieuses que sa compétence en analyse spectrale lui a permis de nous donner. Mais, nous avons bientôt jugé que la quantité de solution nécessaire pour alimenter le brûleur pendant la durée du temps de pose, qui devait atteindre plusieurs minutes, était trop considérable pour être intéressante. Pour la réduire à 1/10 de cm^3 nous avons eu recours à l'étincelage. Une telle quantité, placée dans une petite cupule de platine, monte par capillarité dans un tube capillaire en quartz transparent, dans lequel est entré un fil de platine, descendant vers le niveau supérieur du liquide. La capsule de platine, constituant une des électrodes, repose sur un support métallique relié à la terre par un fil en contact avec les canalisations, et le fil de platine, constituant l'autre électrode, est relié à un générateur de courant de haute fréquence, constitué tout simplement par un de ces petits appareils médicaux, tels qu'en utilisent les dermatologistes et qui sont formés d'un résonateur branché directement sur le courant du secteur. Une étincelle s'établit entre les 2 électrodes, canalisée dans le tube capillaire, et donne ainsi une ligne lumineuse au sein de la solution, qui est atomisée par suite de l'électrolyse et de l'échauffement. On réalise ainsi très commodément le dispositif préconisé par A. de Gramont et décrit par G. Urbain dans son *Introduction à l'étude de la spectrochimie*, p. 142.

L'image de la ligne lumineuse est, comme d'habitude, projetée par une lentille en quartz sur la fente du spectrographe. Celui-ci est un appareil en quartz à grande ouverture (modèle C) de la maison Leiss de Berlin-Steglitz, donnant des spectres d'une vingtaine de cm. de longueur sur des Radiofilms Plavic (émulsion Lumière) de 4,8 $\times$ 24, employés sans sensibilisation préalable à l'huile fluorescente.

Avec une durée de pose de 1 à 2 minutes, on obtient des spectres suffisamment nets des divers éléments cherchés dont la caractérisation ne présente pas de difficulté parce que ceux-ci sont représentés surtout par leurs *raies ultimes* ou leurs raies de grande intensité tout au moins, et que grâce à la self assez forte de l'appareil les raies de l'air sont assez discrètes pour ne pas gêner la recherche des autres. Les raies qui se sont montrées les plus significatives dans notre genre de recherches sont :

Calcium............	4227	3968	3934
Magnésium.........	2852	2802	2795

Potassium..........	4047				
Cuivre.............	3274	3247			
Baryum............	4934	4554	3892	2335	2304
Or.................	2676	2428			
Silicium.......... ...	2881	2528	2516		
Plomb..............	2833	2823	2663	2614	2476

Pour arriver à une appréciation quantitative des éléments ainsi caractérisés, nous n'avons pas cru, à cause des diverses causes de variabilité de l'étincelage, dont nous ne nous sommes pas encore rendus maîtres, avoir recours à la spectrophotométrie, et nous nous sommes contentés de comparaisons, jugées par nous suffisantes pour le moment, en utilisant des dilutions successives de nos liqueurs, qui nous fournissaient, dans des conditions aussi identiques que possible, des spectres superposés sur un même cliché, et que nous étendions jusqu'à disparition des raies caractéristiques des éléments, dont nous cherchions la localisation.

A titre d'exemple, nous citerons les résultats d'une étude sur la répartition du calcium et du magnésium dans les tuniques (endartère et média), d'aorte humaine affectée de dégénérescence lipoïdique et de foyers calcifiés d'athérome, qui nous a permis de comparer la teneur de ces 2 éléments avec ce qu'elle nous a paru être dans les tuniques de l'aorte non altérée par ce processus (8).

II. *Technique dans laquelle l'étincelage est pratiqué directement sur les coupes histologiques, sans minéralisation préalable.*

Bientôt, nous avons senti la nécessité de modifier la technique précédente en évitant l'incinération et la redissolution des cendres, qui amènent, quel que soit le soin apporté, des perturbations dans la localisation des éléments, et qui ont, en plus, l'inconvénient de ne pas limiter à un espace assez réduit et précis la zone d'investigation. Nous avons pour cela étincelé directement un territoire, dont les dimensions n'atteignent pas 1 millim. de côté, repéré au microscope sur la coupe elle-même, qui est placée sur une lame métallique (platine ou or très purs) *mise à la terre* par le moyen d'un fil conducteur assujetti à la platine métallique du microscope, sur laquelle elle repose. L'examen microscopique s'effectue en lumière réfléchie et non par transparence, puisque la coupe est déposée sur une lame métallique, ce qui, à notre avis, est un point fort important. Par une simple révolution du revolver porte-objectif du microscope, on remplace l'objectif ayant servi à ce repérage, et sans déplacer la préparation, par une pièce en matière diélectrique (caoutchouc ou backelite), portant un fil de platine ou d'or, relié à l'appareil producteur de courant de haute fréquence par un conducteur fin et souple. La pointe de ce fil vient se placer exactement à une distance de 2 à 3 millim., toujours la même, au-dessus du point repéré de la coupe ; entre elle et ce dernier va jaillir l'étincelle. Celle-ci est assez brillante, pour que la durée de la pose pour obtenir un spectrogramme instructif, soit avec l'appareil de Leiss, ci-dessus mentionné, ou bien avec un spectrographe en

quartz de Hilger de Londres (petit modèle E_{31}) utilisant des plaques Lumière 8,2 × 10,7 non sensibilisées par fluorescence, n'excède pas sensiblement 1 minute.

Mais en raccourcissant la distance entre les 2 électrodes, nous sommes arrivés à produire une étincelle plus chaude que nous avons comparée à une sorte d'arc de haute fréquence, et qui peut incinérer en une fraction de seconde le point correspondant, parfaitement limité, de la préparation, en volatilisant plus complètement les éléments de celle-ci. Cette disposition permet d'une part de réduire le temps de pose jusqu'à quelques secondes ou même fractions de seconde, ce qui a l'avantage de diminuer les dimensions du territoire histologique subissant la carbonisation et d'augmenter par là la précision de la localisation, et d'autre part de déceler des éléments, que l'étincelle de 2 à 3 millimètres ne révèle pas. par ex. le fer et le calcium de certains tissus.

On peut donc, en déplaçant plus ou moins les électrodes par un simple mouvement de la crémaillère du microscope réaliser des conditions différentes, qui permettent ou bien de n'obtenir le spectre que des élements de minéralisation facile, comme c'est le cas des particules minérales simplement déposées sur les substances organiques, ou bien d'obtenir celui de tous les éléments, y compris ceux qui sont incorporés dans les molécules de celles-ci. Il y a là des ressources précieuses pour une véritable analyse des formes sous lesquelles les éléments minéraux sont plus au moins dissimulés. Leur intérêt, qui ne semble pas limité à la biologie, nous paraît mériter d'être signalé.

Indépendamment de nous et avant nous, Wa. et We. Gerlach (*loc. cit.* [6]) ont décrit dans plusieurs publications les avantages, qu'ils ont constatés, de l'emploi qu'ils ont fait, dans des recherches de pathologie et de toxicologie industrielle, de l'étincelage direct par un courant de haute fréquence de zones de coupes histologiques repérées avec précision au microscope et de l'analyse spectrographique. Mais notre technique, décrite ici, diffère de la leur par plusieurs points d'exécution, dont le plus important nous paraît être la mise à la terre de nos coupes. En effet, au lieu de placer, comme l'indiquent ces auteurs, la préparation sur une lame de verre, nous la déposons, ainsi que nous l'avons fait remarquer, sur une lame métallique, reliée par un fil conducteur aux canalisations. Avec notre dispositif il est possible en rapprochant plus ou moins le fil, relié à l'appareil producteur de courant de haute fréquence, du point repéré de la préparation appliquée sur cette lame métallique, de faire varier d'une manière importante l'activité de l'étincelle. Même, lorsque systématiquement on maintient un écart de quelques millimètres, l'étincelle se produisant entre deux électrodes métalliques dont l'une est mise à la terre, est plus fixe, plus limitée et plus brillante, donnant des spectres meilleurs, que lorsqu'elle jaillit entre le fil et une coupe déposée sur une lame de verre. Lorsqu'on la raccourcit, l'étincelle brûle alors tout sur son trajet, qui est limité à un très minime territoire : ce qui présente l'intérêt signalé plus haut et ne peut être obtenu si la coupe est déposée sur une lame de verre. Ajoutons en outre que grâce à

la mise à la terre de la lame métallique et de tout le microscope, sur la platine métallique duquel elle repose, on peut toucher à toutes les pièces de l'appareil pendant l'étincelage, sans recevoir la moindre décharge : celle-ci ne serait, du reste, nullement dangereuse.

De plus, tandis que Wa. et We. Gerlach mentionnent qu'ils utilisent pour maintenir la plaque de verre, sur laquelle ils déposent la préparation, un support spécial en forme de genou, nous utilisons pour le même but la platine elle-même du microscope. Une simple rotation du revolver de celui-ci portant l'objectif et la pièce diélectrique dans laquelle est enchâssée l'aiguille creuse maintenant le fil, servant d'électrode, permet de faire successivement le repérage en lumière réfléchie et l'étincelage, avec le minimum de dérangement. La crémaillère du microscope permet de rapprocher les deux électrodes au degré désiré, comme elle permet de rapprocher l'objectif de la platine.

Les électrodes, fil et lame, sont en platine ou en or, mais doivent être faites d'un métal très pur, ne contenant pas à titre d'impuretés les métaux, en particulier le cuivre et le plomb, qu'on est exposé à rechercher. D'autre part, au cours de l'incinération, que réalise l'étincelle, elles peuvent souvent se charger de substances goudronneuses, qui retiennent certains éléments minéraux. Aussi d'une détection à l'autre, doit-on les nettoyer complètement par immersion dans l'acide nitrique et chauffage plusieurs fois répétés. Pour faciliter ce nettoyage, le fil, qui amène le courant, est monté dans une sorte de logement formé par la base d'une aiguille de platine pour injections, laquelle est solidement enfoncée dans la pièce diélectrique et est reliée à l'appareil de haute fréquence par un conducteur souple. Le fil, nettoyé après chaque étincelage, est enfoncé jusqu'à un niveau toujours le même dans l'aiguille creuse.

Il est bon d'avoir tout un jeu de ces fils, qu'on a nettoyés à l'avance, et que l'on remplace les uns par les autres très commodément au cours de l'exploration des points intéressants d'une coupe, dont on superpose les spectrogrammes sur le même cliché, lequel comporte encore des spectres de référence : étincelle jaillissant entre les électrodes seules, et, si cela est nécessaire, étincelle frappant un point d'une lamelle de papier imprégné d'une quantité convenable d'un sel de l'élément cherché, ce qui permet de repérer exactement sur le cliché la position de ses raies les plus significatives.

Nous citerons, à titre d'exemple, la recherche, que nous avons faite, du silicium dans certaines zones de poumons de mineurs silicotiques, en maintenant l'écartement des électrodes à 2 millim.

Nous citerons aussi, comme exemples, la mise en évidence par une étincelle de 2 millim. de long du fer dans un dépôt hépatique de sidérine, où cet élément est à l'état d'oxyde, ainsi que celle par l'étincelle plus courte et plus chaude de ce même métal dans l'hémoglobine, où l'action de la première ne le révèle pas.

En outre, en substituant à l'appareil producteur de courant de haute fréquence à trembleur, dont nous avons signalé ci-dessus l'utilisation, un générateur, muni d'un éclateur à barreaux de

tungstène, construit par Ch. Beandoin à Paris, et dont la description est trop connue pour que nous y insistions ici, et, en reliant un des conducteurs de cet appareil an fil métallique surmontant la coupe et l'autre à la plaque métallique sur laquelle celle-ci repose, nous avons, par l'élévation de la précision et de l'étendue du réglage des qualités calorifiques de l'étincelle, encore augmenté les possibilités de graduation de leurs effets. L'intérêt de cette méthode d'analyse, qui peut ainsi apporter des renseignements sur le degré de stabilité des éléments présents dans les organes, en est encore agrandi.

Nous nous proposons, quand nous serons arrivés à obtenir des conditions de production des étincelles plus rigoureusement comparables d'une opération à l'autre, de lui ajouter la spectrophotométrie avec enregistrement, dont M. Pierre Urbain (*loc. cit.*), a signalé le rôle utile dans d'autres cas, et dont nous espérons obtenir des renseignements quantitatifs, tout an moins avec l'approximation qui peut être exigée dans les recherches auxquelles nous nous livrons.

Mais, d'ores et déjà, malgré les imperfections de cette technique histochimique, qui ne manqueront pas de frapper les chimistes et les physiciens spécialisés dans l'analyse minérale, la recherche spectrographique sar coupe de certains éléments, dont la connaissance de la localisation est indispensable pour la solution de nombreux problèmes non seulement de biologie, de pathologie et de pharmacodynamie, mais aussi de toxicologie industrielle, nous paraît, pour tout laboratoire possédant un spectrographe en quartz, devoir donner des résultats intéressants et, dans beaucoup de cas, significatifs.

Bibliographie.

(1) Lecoq de Boisbaudran et A. de Gramont : *Analyse spectrale appliquée aux recherches de chimie minérale.* (Librairie Hermann, Paris, 1923.) — Georges Urbain : *Introduction à l'étude de la spectrochimie.* (Librairie Hermann, Paris, 1911.) — Jacques Bardet : *Atlas des spectres d'arc.* (O. Doin, édit., Paris, 1926.)

(2) Jolibois et Bossuet : *Bull. Soc. Chim* [4], 1925, t. **37**, p. 1297.

(3) Bayle et Amy, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1928, t. **43**, p. 604.

(4) Pierre Urbain : *Bull. Soc. Chim.* [4], 1930, t. **47**, p. 1183.

(5) Bouchetal de la Roche : *Bull. Soc. Chim.* [4], 1929, t. **45**, p. 922 et 1930, t. **47**, p. 661 et p. 1326.

(6) Ramage : *Nature*, t. **123**, p. 601. — Ramage et Sheldon : *Nature*, 1931, t. **128**, p. 396. — Sheldon, et Ramage : *Biochem. Journ.*, 1931, t. **25**, p. 1608. — Okajima : *Act. schol. médic. Kioto*, 1931, t. **14**, p. 88. — Wa. et We. Gerlach : *Arch. f. Gewerbepathol.*, 1931, t. **2**, p. 7. — We. Gerlach : *Verhand. deutsch. pathol. Gesel. München*, 1931, p. 163. — Wa. Gerlach et Schweitzer : *Z. anorg. Chem.*, t. **195**, p. 255.

(7) Albert Policard : *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. **33**, p. 1551.

(8) A. Morel, A. Policard, et P. Ravaud : *Bull. Histolog. appliq.*, 1932, t. **9**, p. 22.

(Laboratoire de Chimie organique et Toxicologie
et Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine
et de Pharmacie de Lyon.)

N° 109. — Sur l'existence de deux mécanismes différents de l'oxydation par l'air des vapeurs combustibles. Phénomènes de luminescence; par M. PRETTRE.

(9.6.1932.)

L'étude de la combustion lente et de l'inflammation d'un grand nombre de composés organiques (carbures, alcools, aldéhydes, éthers-oxydes, etc.) montre l'existence, pour tous les combustibles à longue chaîne carbonée, de deux mécanismes d'oxydation. Le premier permet à l'inflammation de se produire entre 250 et 300°. Le second se substitue au premier vers cette dernière température; il empêche alors toute inflammation jusqu'à des températures plus élevées, très variables avec la nature du composé. Les combustibles à faible poids moléculaire ne subissent que ce second mode d'oxydation. Les résultats obtenus permettent d'attribuer un rôle très important aux réactions de peroxydation dans le premier mécanisme. Mais la théorie d'hydroxydation est encore la seule à expliquer les réactions d'oxydation au dessus de 300-350°.

A la fin du siècle dernier, Perkin (1) avait signalé que les vapeurs de divers corps combustibles, en particulier l'éther éthylique, l'acétaldéhyde et le sulfure de carbone, chauffées dans l'air à une température comprise entre 250° et le rouge naissant, subissaient une oxydation avec émission de lumière sans que cette réaction entraîne une élévation brutale de température. Il donna le nom de « flamme froide » à ces phénomènes lumineux. Dans certaines conditions qu'il n'a pas précisées, une vraie flamme pouvait même se propager dans ces mélanges d'air et de vapeur maintenus vers 300°.

Depuis cette époque divers auteurs ont fait des observations analogues; il faut signaler en particulier : Turpin (2), Dixon et ses collaborateurs (3) qui ont étudié l'oxydation du sulfure de carbone, Smithells (4), puis Gill, Mardles et Tett (5) dont les travaux ont porté sur les mélanges d'air avec le sulfure de carbone, divers carbures, des alcools à longue chaîne ou l'éther.

Au cours de déterminations de températures d'inflammation (6), j'ai eu l'occasion d'observer que presque tous les combustibles pouvaient être le siège de ces phénomènes d'oxydation lumineuse, alors que cela n'avait été signalé que dans quelques cas particuliers. Tout mélange d'air et d'un gaz autre que l'hydrogène ou d'une vapeur combustible, lorsqu'il est introduit dans un récipient maintenu à une température suffisante pour provoquer l'inflammation, ne s'enflamme qu'après avoir été luminescent pendant un intervalle de temps qui atteint parfois plusieurs dizaines de secondes (retards à l'inflammation). Un tel mélange, maintenu à une température trop faible pour déclancher la combustion vive, est le siège d'une oxydation lente accompagnée de luminosité, si la température du récipient contenant le mélange est comprise entre certaines limites. Cet intervalle de températures dépend de la nature du combustible. Les gaz tels que le méthane et l'oxyde de carbone, les carbures à noyau benzénique ne présentent de phénomènes d'oxydation lente lumineuse que dans un intervalle de quelques dizaines de degrés.

Au contraire, pour les composés organiques acycliques à poids moléculaire élevé, la luminescence est intense plusieurs centaines de degrés avant que soit atteinte leur température d'inflammation. En outre, dans certaines conditions de concentration qui dépendent de la nature du combustible, une flamme peut naître et se propager dans le mélange lumineux à une température assez basse, toujours voisine de 300°. Ce mode spécial d'auto-inflammation ne se produit que dans un faible intervalle de températures, 30 à 40° au plus. Le mélange ne subit, en deçà et au delà de cet intervalle, qu'une oxydation lente accompagnée de luminescence.

Dans une publication précédente (7), j'ai décrit le mode opératoire employé pour l'étude de ces phénomènes lumineux ainsi que l'évolution de ceux-ci en fonction de la température, lorsqu'un mélange homogène de composition rigoureusement constante d'air et de vapeur d'un hydrocarbure saturé traverse *lentement* une enceinte isotherme dont la température croît régulièrement.

Pour chacun des mélanges étudiés, j'ai noté :

La température θ_1, à laquelle l'oxydation devient lumineuse.

La température θ_2, à laquelle cette luminosité augmente rapidement d'intensité.

La température t_1, à laquelle se produit, pour certains des mélanges étudiés, une première inflammation.

La température t_2, à partir de laquelle ces mêmes mélanges ne s'enflamment plus et sont simplement lumineux.

La température T au-dessus de laquelle le mélange s'enflamme à nouveau (2° inflammation).

Ce sont les mélanges à faible concentration en carbure qui ne sont pas capables de s'enflammer dans l'intervalle t_1-t_2, au voisinage de 300°.

Dans le présent mémoire, sont résumées tout d'abord les observations faites sur un certain nombre de carbures cycliques et acycliques (saturés et éthyléniques). Les recherches ont été ensuite étendues à d'autres composés : alcools, aldéhydes, acides et éthers-oxydes. Les résultats obtenus m'ont permis de conclure à l'existence de deux mécanismes d'oxydation très différents et de déterminer, dans une certaine mesure, le rôle joué par les alcools, les aldéhydes et des corps peroxydés dans l'oxydation et l'inflammation des carbures. La comparaison des observations faites sur les constituants des essences montre que l'intensité des phénomènes de luminosité en dessous de 300°, l'aptitude à donner les deux modes d'auto-inflammation, la violence de la combustion vive aux températures voisines de 300°, varient dans le même sens que l'aptitude de ces mêmes mélanges à donner le choc dans les moteurs à explosions.

Oxydation des carbures.

a) *Hydrocarbures saturés acycliques.* — Les observations faites avec le *pentane*, l'*hexane* et l'*heptane* normaux ont été rapportées précédemment (7). Celles faites sur l'*octane normal* sont à peu près identiques. Les phénomènes lumineux sont toutefois plus intenses

et, quand les concentrations permettent à l'inflammation de se produire vers 250°, les déflagrations sont assez brutales. Pour tout mélange d'octane et d'air, la luminosité est nettement visible à partir de 200-215°, son intensité se met à croître rapidement dès 230°. Seuls s'enflamment vers 250°, les mélanges contenant assez de combustible pour absorber tout l'oxygène. Au-dessus de 280°, aucune inflammation ne se produit plus jusque 670°. Les mélanges sont simplement très intensément lumineux.

Au contraire, les *carbures inférieurs au pentane* présentent entre 200 et 300° des luminosités beaucoup plus faibles. Le propane (préparé par décomposition de l'iodure de propylmagnésium), mélangé à un excès d'air, ne subit qu'à partir de 270° une oxydation lente lumineuse dont l'intensité croît vers 310°. L'inflammation ne peut se produire qu'au-dessus de 660°. Un fort excès de ce même gaz dans l'air est lumineux dès 255°, luminosité qui devient intense à partir de 290°. A 304°, une flamme d'un éclat assez faible parcourt lentement le récipient de combustion. Comme pour toutes les inflammations observées à ces températures, elle prend naissance près de l'orifice de sortie du courant gazeux, c'est-à-dire dans les gaz ayant séjourné plusieurs minutes dans le récipient et y ayant subi l'oxydation lente lumineuse. Quand la température continue à croître, il se produit de nouvelles inflammations jusqu'à 310°. Au-delà, le mélange est simplement luminescent, aucune inflammation ne peut plus avoir lieu avant 670° (*a*).

Quelle que soit la concentration en combustible, les mélanges d'air et d'*éthane* ne donnent jamais de flamme avant 650°. Ils deviennent lumineux vers 350-400°.

Les mélanges de *méthane* et d'air ne donnent de luminosités qu'au voisinage de leurs températures d'inflammation comprises entre 720 et 780°. Ces luminosités ressemblent beaucoup à celles que donnent les mélanges à base d'oxyde de carbone à peu près aux mêmes températures. Ceci est à rapprocher du fait que l'un des premiers stades de l'oxydation du méthane conduit à la formation d'hydrogène, d'eau et d'oxyde de carbone.

Les observations sur ces différents carbures peuvent être résumées dans le tableau I (page suivante).

On voit d'après ce tableau que l'oxydation lente accompagnée de luminosité se manifeste à des températures de plus en plus faibles au fur et à mesure que s'allonge la chaîne carbonée. L'intensité de cette luminosité, la vitesse des flammes obtenues au voisinage de la température t_1, leur éclat varient dans le même sens. La température t_1 s'abaisse aussi légèrement, bien que de façon un peu irrégulière, quand augmente le poids moléculaire du carbure.

(*a*) Ces températures T ne peuvent être considérées comme les températures vraies d'inflammation à cause de la présence dans l'enceinte de grandes quantités de gaz provenant de l'oxydation, qui modifient la composition du mélange et dont certains peuvent avoir une action spécifique considérable sur cette température. Voir M. Prettre et P. Laffitte, *C. R.*, 1929, t. 188, p. 397.

Tableau I.

Luminescence et inflammation des carbures saturés acycliques.

Carbure	0/0 de combustible	θ_1	θ_2	t_1	t_2	T	Observations
CH^4	5,3 18,5	740° 600				770° 750	
C^2H^6	4,2 8,9	280 250	410° 370	pas infl. avant d°		660 675	
C^3H^8	3,5 6,3 14,5	270 265 255	310 305 290	pas infl. avant d° 204	 310	665 672 infl. imposs.	léger excès de carbure.
C^5H^{12}	2,1 4,05 16,55	242 221 225	200 240 244	pas infl. avant 262 259	 292 270	670 681 infl. imposs.	
C^6H^{14}	2,05 5,20	230 220	255 244	pas infl. avant 255	 270	684 672	
C^7H^{16}	1,55 5,25	230 210	245 232	pas infl. avant 250	 269	686 695	
C^8H^{18}	0,95 2,10	215 200	230 220	pas infl. avant 252	 270	670 684	à 252°, déflagr. violente.

Lovell, Campbell et Boyd (8) ont mesuré, dans un moteur monocylindrique spécial, l'aptitude au choc des carbures saturés acycliques liquides à la température ordinaire. Pour ce faire, ils ont déterminé le nombre de molécules-centigrammes d'aniline (équivalent d'aniline) qu'il faut ajouter à un litre de l'essence de référence pour obtenir le même effet antidétonant que par l'addition à un litre de cette essence d'une molécule gramme du carbure étudié. Ils ont constaté que l'aptitude au choc augmentait avec la longueur de la chaîne carbonée non ramifiée, L'équivalent d'aniline est une fonction linéaire décroissante du nombre d'atomes de carbone de la chaîne.

Les mêmes auteurs, généralisant l'observation faite par Edgar (9) qu'un iso-octane (le 2.2.4-triméthylpentane) était beaucoup plus résistant au choc non seulement que l'octane normal mais même que le pentane normal, ont montré que l'aptitude au choc décroît pour un même nombre d'atomes de carbone dans la molécule, quand augmente le nombre des chaînes latérales. L'*isopentane* (2 méthylbutane) est le seul carbure que j'ai obtenu assez pur pour pouvoir attribuer les phénomènes lumineux observés à ce carbure et non à la présence de faibles quantités de son isomère normal. On obtient les mêmes luminosités qu'avec le pentane normal, sensiblement aux mêmes températures, mais avec une intensité plus faible; les flammes, moins brillantes, se propagent plus lentement.

b) *Hydrocarbures éthyléniques acycliques.* — Le premier corps de cette série, l'*éthylène*, ne subit l'oxydation accompagnée d'une luminosité peu intense qu'à partir de 420°; celle-ci est d'ailleurs rapide-

ment masquée par l'incandescence des parois du récipient. Il n'y a pas d'inflammation avant 600°.

Il faut arriver à l'*amylène* pour obtenir une inflammation vers 300°. Ce carbure, mélangé à l'air en proportions quelconques, est le siège, à partir de 260-270°, d'une luminescence d'abord faible qui croît lentement dès 290°. S'il y a excès de combustible par rapport à l'équation théorique de combustion, l'inflammation se produit à 301°. A 305°, les flammes ne peuvent plus se propager, il n'y a plus qu'une oxydation lente accompagnée d'une vive luminosité.

Pour tout carbure éthylénique, les phénomènes lumineux à température inférieure à 300° sont beaucoup moins intenses, l'aptitude à l'auto-inflammation à ces mêmes températures, beaucoup plus faible que pour le carbure saturé correspondant. Il en est de même de l'aptitude au choc ainsi que l'ont constaté Midgley (10) puis Lovell, Campbell et Boyd (11). (Par exemple : équivalent d'aniline du pentène-1 normal : + 10, du pentane normal : + 1.)

c) *Carbures cycliques.* — J'ai déjà signalé (12) que le benzène ne présentait de phénomènes lumineux qu'au voisinage de sa température d'inflammation obtenue entre 700° et 750° avec l'appareillage utilisé. Toluène et xylènes se comportent de même.

Les observations faites sur le cyclohexane et le cyclohexène, et dont quelques-unes sont consignées dans le tableau II, montrent que le noyau benzénique est le seul à résister suffisamment à l'oxydation pour ne pas donner de phénomènes de luminescence entre 250° et 600°.

Le *cyclohexane* se comporte presque de la même manière que l'hexane normal, la luminosité a sensiblement la même intensité à toutes les températures, les flammes sont aussi rapides et aussi brillantes, elles peuvent prendre naissance à peu près dans le même intervalle de températures.

TABLEAU II.

Influence de la cyclisation sur la luminescence et l'inflammation des carbures.

Carbure	O/O de combustible	θ_1	θ_2	t^1	t^n	T
C^6H^{14} Hexane normal	2,05	230°	255°	pas inflam.	avant.	684°
	4,30	220	245	255°	270°	677
	13,40	230	250	252	260	Inflam. impossible.
C^6H^{12} Cyclohexane.	2,40	260	300	pas inflam.	avant.	710
	3,90	235	252	263	285	692
	8,75	235	250	261	272	Inflam. impossible.
C^6H^{10} Cyclohexène.	5,45	255	270	275	283	689
	9,00	260	270	273	285	Inflam. impossible.
C^6H^6 Benzène	3,10	670				695
	6,20	650				735
	12,00	680				Inflam. impossible.

Le *cyclohexène* présente, vis-à-vis de l'hexane, un décalage vers les températures élevées des températures θ_1, θ_2, t_1 et t_2, l'intensité de la luminosité est plus faible, les flammes se propagent plus lentement. Il y a cependant moins de différences entre ces deux carburants qu'entre l'amylène et l'isopentaue.

Remarquons en passant que les mélanges d'air et de carbure susceptibles de s'enflammer vers 250-300° contiennent tous un excès de carbure sur le mélange théorique. Ceci est à rapprocher du fait observé par Campbell, Lovell et Boyd (13) que la tendance au choc dépend beaucoup de la concentration du mélange et est généralement maximum pour un léger excès de combustible.

Au cours de ces recherches, les produits gazeux et liquides formés dans l'oxydation lente ainsi que ceux résultant de la combustion avec flamme ont fait l'objet de nombreux examens. Les mélanges à forte teneur en carburant, les plus lumineux et les seuls inflammables à température peu élevée, absorbent, dès la température θ_2, à peu près tout l'oxygène disponible. Les gaz sont constitués principalement, en dessous de 300°, par de l'azote, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du gaz carbonique. Les produits condensés obtenus aux mêmes températures sont composés presque uniquement d'eau, de carbure intact et d'aldéhydes (surtout d'acétaldéhyde). On y trouve de très petites quantités d'acides organiques et d'alcools (sous forme d'éthers-sels). Le liquide donne avec intensité les réactions des peroxydes.

La concentration en aldéhydes du condensat passe par un maximum au moment où la température du récipient atteint la valeur t_1. Au-dessus de la température t_2, il se produit un abaissement marqué de la quantité de produits liquides formés, dans lesquels, à partir de ce moment, on trouve moins d'aldéhydes, presque pas d'acides, mais des alcools libres. On ne peut généralement plus déceler la présence de peroxydes.

Ces observations viennent renforcer les conclusions auxquelles conduit logiquement l'examen des phénomènes lumineux. L'oxydation par l'air de carbures à chaîne suffisamment longue (plus de trois atomes de carbone) commence un peu au-desus de 200° à se faire à une vitesse mesurable. La multiplicité, à toutes les températares, des produits d'oxydation prouve que l'on est en présence de réactions en chaîne, réactions qui sont accélérées par un abaissement de la pression partielle d'oxygène. Dans certaines limites de concentration et de température, cette suite de réactions peut aboutir, soit à la formation d'un produit très instable jouant, par sa dissociation brutale, le rôle d'inflammateur, soit à une dernière réaction excessivement rapide accompagnée d'une élévation momentanée de pression et de température donnant à la masse une luminosité intense et qui se propage à partir du point où elle a pris naissance jusque dans les gaz qui n'ont pas subi les mêmes transformations préalables. Ces réactions sont à peu près identiques pour tous les carbures, sauf ceux à noyau benzénique.

Mais à une température un peu supérieure à celle de la première inflammation, la succession des réactions d'oxydation est progressivement modifiée de manière profonde. Ces réactions ne peuvent

plus entraîner l'inflammation d'aucun mélange, on n'observe qu'une simple luminescence. Ainsi que l'avaient déjà remarqué avant moi de nombreux auteurs, en particulier Lewis (14), Pope, Dykstra et Edgar (15), le rendement de l'oxydation en produits gazeux ou liquides n'augmente plus avee la température et peut même décroître.

Les carbures à faible poids moléculaire ne sont pas capables de donner la première série de réactions d'oxydation et ils ne s'oxydent que lorsque la température devient suffisante pour que se déclanche la deuxième série de réactions.

Afin de préciser les différences existant entre ces deux mécanismes d'oxydation, il m'a semblé utile d'étudier la combustion lente ou explosive des divers corps organiques liquides qui se forment dans l'oxydation des carbures. La manière de se comporter des aldéhydes et des alcools vis-a-vis de l'oxygène aux diverses températures donne des indications précieuses sur le rôle joué par ces composés dans les réactions précédentes.

Oxydation des alcools.

a) L'*alcool méthylique* à l'opposé du méthane, présente des phénomènes de luminosité intense dans un grand intervalle de températures, Quelque soit la concentration des mélanges, la luminescence apparaît dès 395-410°, son intensité croît rapidement avec la température. En même temps elle se rassemble peu à peu au voisinage du tube d'arrivée des gaz dans le récipient de combustion. En ce même point, l'inflammation se produit vers 540-560°.

b) L'*alcool éthylique* se comporte sensiblement de la même manière il n'y a pas non plus les deux inflammations des carbures. Les phénomènes lumineux apparaissent à température plus basse : 330-370°. L'inflammation a lieu à toute température supérieure à 550-570°, selon la composition du mélange. Vers 400°, la luminosité est très intense, mais d'une intensité différente en divers points de la masse gazeuse contenue dans l'enceinte. Le maximum d'intensité se déplace alternativement d'une extrémité à l'autre du récipient. A toute température, l'oxydation lente de cet alcool est accompagnée d'une luminescence plus intense que celle de l'éthane.

c) L'*alcool propylique* primaire présente les mêmes caractéristiques que l'alcool éthylique. La luminosité est visible 25 à 30° plus bas ; l'inflammation a lieu selon le même processus, sensiblement aux mêmes températures.

d) L'*alcool amylique normal* et l'*alcool isoamylique* montrent tous deux la même oxydabilité. Mélangés à un excès d'air, ils sont lumineux à partir de 300° et s'enflamment vers 510°. Dans les mélanges *très riches* en alcool, la luminosité apparaît dès 295°, croît rapidement et, à 303-307°, une flamme très brillante, mais à bords peu nets et très lente, parcourt le récipient, partant du point où les gaz séjournent le plus longtemps. Cette première flamme est parfois suivie d'une seconde moins brillante, mais je n'en ai jamais observé trois avec les vitesses usuelles de montée en température du récipient de combustion. Dès 310°, il n'y a plus qu'une oxydation lente

accompagnée d'une luminescence très intense. L'inflammation se produit à nouveau à partir de 505-515°, selon la concentration. L'oxydation par l'air de ces alcools est très semblable à celle de l'amylène. Aux températures inférieures à 300°, elle est beaucoup plus faible, les phénomènes lumineux sont bien moins intenses que pour les carbures saturés correspondants, pentane et isopentane.

e) L'*alcool heptylique normal* primaire présente, au-dessus de 260°, des phénomènes lumineux dont l'intensité croît rapidement. Des flammes brillantes parcourent les mélanges à excès de combustible entre 275-277° et 280-290°. Au delà, l'alcool heptylique subit simplement une oxydation lente accompagnée d'une luminosité aussi intense que celle de l'heptane aux mêmes températures.

L'examen des produits de l'oxydation montre que la concentration en aldéhydes des produits liquides, très faible en dessous de 300-350°, croît ensuite rapidement avec la température. Pour les trois derniers alcools étudiés, le condensat des produits de la combustion en dessous de 300° contient des alcools de faible poids moléculaire.

Le remplacement d'un atome d'hydrogène d'un carbure par un groupement oxhydryle a donc pour conséquences :

1° D'augmenter l'aptitude à l'oxydation du radical au-dessus de 300°, cela surtout pour les premiers termes de la série.

2° De diminuer notablement cette aptitude aux températures plus basses, même lorsque la chaîne carbonée est assez longue. La présence d'alcools méthylique et éthylique entre 250° et 300° dans les produits de combustion des alcools élevés semble prouver que l'oxygène n'agirait pas, dans ces conditions, sur le groupement oxhydryle.

La formation de ROH à partir de RH comme réaction primaire de l'oxydation de RH est à rejeter pour l'oxydation en dessous de 300°, mais elle reste très vraisemblable pour l'oxydation à plus haute température, et cela d'autant plus que le mécanisme d'oxydation des carbures subit une transformation très importante vers 300°.

Il faut ajouter que l'addition de grandes quantités d'alcools méthylique et éthylique aux carbures saturés liquides en diminue un peu l'oxydabilité entre 200° et 300° et atténue l'intensité de la luminescence. Les mélanges à volumes égaux d'un carbure liquide RH et de l'alcool correspondant ROH se comportent comme le carbure seul.

Oxydation des aldéhydes.

Deux composés seulement de ce groupe ont été examinés : l'*acétaldéhyde* et l'*aldéhyde butylique*.

L'étude du premier de ces corps présentait un intérêt particulier du fait que, dans l'oxydation de tous les carbures étudiés susceptibles de donner la double inflammation, il constitue le produit le plus abondant de l'oxydation entre 200 et 300°. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une note précédente (16).

Les mélanges d'air et d'aldéhyde acétique contenant de 5 à 45 0/0 de ce combustible sont lumineux dès 200-210°. La luminosité, faible au début, devient très intense vers 240°. L'inflammation se produit, pour *tous* ces mélanges à partir de 256-263° jusqu'à 285-290°. La combustion vive des mélanges à faible excès d'aldéhyde prend une allure explosive jamais observée avec les mélanges carbure-air. Au-dessus de 285-290°, l'inflammation n'a plus lieu, on observe une luminosité intense. Vers 350°, tous ces mélanges s'enflamment à nouveau dès leur entrée dans le récipient de combustion, inflammation identique à celle des carbures entre 650 et 700°.

Les mélanges d'air et de 2 à 20 0/0 d'aldéhyde butylique présentent exactement les mêmes phénomènes de luminosité dans la combustion lente, aux mêmes températures. La première inflammation est identique, mais les flammes ont une vitesse de propagation toujours plus faible. La seconde inflammation se produit vers 400° seulement.

Les produits de l'oxydation sont presque entièrement gazeux. Il ne se condense, à la sortie du récipient de combustion, que de petites quantités d'eau, d'aldéhyde intact, des produits non identifiés présentant les caractères des peroxydes et des traces d'acides organiques. L'absence presque complète de ces derniers corps est remarquable à d'aussi basses températures.

L'addition d'un peu d'aldéhyde acétique aux carbures saturés liquides en modifie légèrement l'oxydation. Les mélanges d'air et de pentane contenant 5 0/0 d'aldéhyde acétique présentent, jusqu'à 300°, les mêmes caractères d'oxydabilité que les mélanges d'air et de cet aldéhyde. Il y a auto-inflammation vers 260°, même pour les mélanges contenant un excès d'air. L'intensité des luminosités est, à toute température inférieure à 300°, aussi forte que dans le cas de l'aldéhyde éthylique. Ce corps joue, vis-à-vis des carbures, le même rôle, mais de façon bien plus énergique, que le nitrite d'amyle signalé (7) comme *prodétonant* dans les moteurs à explosion.

Toutes les observations précédentes ont été faites avec un débit du mélange combustible toujours très voisin de six litres à l'heure. Dans le cas de l'oxydation des carbures, une augmentation de ce débit entraîne un décalage vers les températures élevées des phénomènes lumineux, sans modification de ceux-ci. Mais si le carbure est additionné de 5 0/0 d'aldéhyde, on n'observe aucun décalage, même pour un débit de 20 litres/heure.

Ces résultats confirment le rôle important joué par l'aldéhyde éthylique dans les réactions d'oxydation des carbures saturés entre 200 et 300°. La présence d'une concentration relativement élevée de vapeurs d'aldéhyde dans le mélange initialement composé d'air et de carbure en excès est nécessaire pour que se produise l'inflammation de ce mélange. Mais celle-ci a seulement lieu après une transformation de l'aldéhyde éthylique, puisque les mélanges de ce corps et d'air comme ceux de pentane, d'aldéhyde et d'air, portés à 260-270°, ne s'enflamment qu'au bout de plusieurs dizaines de secondes.

Oxydation des éthers-oxydes.

L'oxydation lente lumineuse de l'*éther éthylique* est la plus anciennement connue (1). Toutefois les températures auxquelles divers auteurs l'ont observée sont très différentes et le rôle de la concentration des mélanges n'était pas encore déterminé.

L'éther examiné était exempt de toute trace de peroxydes, mais non d'aldéhydes. Si je n'ai pas cherché à débarrasser l'éther des petites quantités d'aldéhydes qu'il contenait, c'est que l'oxydation de l'éther et son inflammation se produisent à des températures auxquelles les aldéhydes ne réagissent que lentement avec l'air.

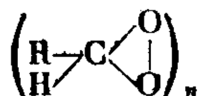
L'oxydation lente lumineuse se manifeste dès 170-180°, son intensité augmente très rapidement avec la température ; à 210°, elle est visible même sans faire l'obscurité dans le laboratoire. L'inflammation a lieu entre 220° et 230° selon la concentration, pour tous les mélanges, ceux contenant un excès d'air comme ceux titrant un fort excès de combustible (à 50 0/0). La flamme traverse le récipient de combustion avec le même éclat et la même vitesse que pour un mélange air-octane en excès. La brillance et la rapidité de ces flammes diminuent quand la température s'élève, le point de l'enceinte de combustion où se produit l'inflammation se déplace et, vers 240-250°, la flamme se fixe à l'extrémité du tube d'arrivée des gaz dans l'enceinte. On se trouve en présence du second mode d'inflammation des carbures saturés qui succède ici au premier mode d'inflammation sans interruption. Il n'y a donc qu'une seule température d'inflammation pour tout mélange d'air et d'aldéhyde éthylique. Cette température varie peu avec la composition du mélange. La flamme se propage très brillante à travers des mélanges ne contenant que de très faibles quantités d'oxygène (50 0/0 d'air, 50 0/0 d'éther). La formation d'aldéhyde éthylique est très abondante dans l'oxydation et la combustion vive de ces mélanges très riches en combustible.

L'oxyde de butyle, corps beaucoup plus stable vis-à-vis de l'oxygène, se comporte cependant comme l'oxyde d'éthyle entre 160-170° et la température d'inflammation qui est, ici aussi, comprise entre 220° et 230°. Mais 10° au-dessus de cette température, aucune flamme ne se propage plus. Il n'y a plus qu'une luminosité calme très intense, toujours accompagnée d'une forte production d'aldéhydes, principalement d'aldéhyde butylique. A une température très variable, comprise entre 290° et 350° selon la concentration en éther-oxyde, la flamme prend naissance à l'orifice d'arrivée des gaz.

L'éther éthylique *légèrement peroxydé* se comporte de manière très différente. Un mélange en proportions quelconques d'air et d'éther peroxydé, introduit dans le récipient de combustion dont la température monte graduellement, explose violemment en détruisant complètement l'appareil, à la température exacte où commencerait à être visible la luminosité du mélange de même concentration d'air et d'éther non peroxydé (170° environ). Aucune luminescence n'est visible avant l'explosion.

L'énorme pouvoir explosif des peroxydes que l'éther donne par autoxydation à la température ordinaire est bien connu (17). On

ignore encore toutefois la nature exacte de ces corps. Rieche (18) se basant sur le pouvoir explosif très variable des divers peroxydes organiques selon leur composition, admet qu'il ne peut s'agir que d'un *alcoylidène-peroxyde* de la forme :



seuls corps ayant une capacité explosive aussi grande que le résidu d'évaporation de l'éther éthylique peroxydé.

Il serait très intéressant d'étudier ce qui se passerait en soumettant les mélanges air-éther peroxydé à des températures supérieures de 50 ou 100° à celle de l'explosion, d'examiner l'oxydation par l'air des carbures additionnés d'éther fortement peroxydé. Malheureusement le mode opératoire employé jusqu'ici exige une observation directe des phénomènes, qui, malgré toutes les précautions que l'on pourrait prendre, offre des risques assez sérieux.

Ne pouvant poursuivre dans cette voie, j'ai cherché à déterminer le rôle joué dans l'oxydation des carbures par un peroxyde très différent et bien moins explosif, le monoéthylhydroperoxyde. Ce corps a été préparé par action du sulfate neutre d'éthyle en milieu alcalin sur un excès d'eau oxygénée, extraction à l'éther et purification par distillation fractionnée sous faible pression. Le peroxyde obtenu était d'ailleurs impur. Ajouté à la dose d'environ 0,6 0/0 au pentane, il a joué un rôle analogue à celui d'une addition au même carbure de 3 à 4 0/0 d'acétaldéhyde. Il n'y a jamais eu de déflagration violente avant tout phénomène lumineux comme dans le cas du peroxyde d'éther. Un alcoylhydroperoxyde et, à plus forte raison, un alcoyloxyperoxyde, corps un peu plus stable, semble donc ne pas pouvoir jouer le double rôle d'inflammateur et d'accélérateur de la propagation de la flamme que les observations rapportées plus haut permettent d'attribuer au peroxyde d'éther. Le mode d'inflammation des mélanges air-pentane additionné de monoéthylhydroperoxyde est le même que celui des mélanges air-pentane pur. La flamme ne prend naissance qu'après un séjour d'au moins 20 secondes des gaz dans le récipient de combustion maintenu à 265°. Pendant tout ce temps, il y a émission d'une luminosité intense. Ceci prouve une transformation des corps en présence avant l'inflammation, donc du peroxyde qui réagit très rapidement à ces températures. Des peroxydes de même nature que le précédent, en particulier le monodiméthylperoxyde et l'oxyéthylméthylperoxyde, ont été caractérisés par MM. Mondain-Monval et Quanquin (19) dans l'oxydation lente lumineuse de l'hexane par l'air à des températures voisines de 300°, sans que ces auteurs aient obtenu de combustion vive (*b*).

(*b*) White et Price (20) ont fait des observations analogues aux miennes sur le rôle de ces peroxydes. Mesurant par la méthode du pyromètre les températures d'inflammation des mélanges d'air et d'éther additionné ou non de peroxydes, ils ont obtenus : 187° pour le mélange air-éther seul (5,3 0/0), 189° pour le mélange air-éther (5,8 0/0)-diéthylperoxyde (1,5 0/0), 182° pour le mélange air-éther (4,7 0/0)-éthylhydroperoxyde (0,5 0/0). Ce qui prouve une influence très faible de ces peroxydes sur l'inflammation de l'éther.

L'oxydation lente des acides et leur inflammation sont très semblables à celles des alcools. Il faut arriver aux acides à longue chaîne carbonée pour obtenir des luminosités intenses en dessous de 300° et la double inflammation. Le haut point d'ébullition de ces produits a rendu impossible l'obtention de mélanges homogènes et gêné l'observation des phénomènes lumineux. Chaque acide semble un peu moins facilement oxydable que l'alcool correspondant.

Hydroxylation et peroxydation.

Parmi les nombreuses théories proposées pour expliquer les réactions d'oxydation, il en est deux qui semblent embrasser un grand nombre de phénomènes.

La plus ancienne a été formulée, il y a 25 ans par W. A. Bone à la suite d'un grand nombre de travaux poursuivis par cet auteur et ses collaborateurs (21) sur l'oxydation des carbures gazeux en vase clos à des températures supérieures à 300° et sur la combustion explosive des mêmes corps. La réaction primaire d'oxydation serait une *hydroxylation*. Les atomes d'hydrogène fixés sur le carbone auraient tendance à se convertir successivement en groupes OH donnant comme produits primaires d'oxydation des molécules hydroxylées. Ainsi CH^4 serait transformé successivement en CH^3OH et $CH^2(OH)^2$, C^2H^4 en $CH^2=CHOH$ et $(CHOH)^2$. Ces composés hydroxylés, facilement décomposables et oxydables aux températures où commence l'oxydation des carbures gazeux, se transformeraient immédiatement en aldéhydes, oxyde de carbone, gaz carbonique et eau. Ils sont donc très difficilement isolables. Cependant, Landa (22) a récemment constaté la formation d'alcools méthylique et éthylique dans l'oxydation de la paraffine à 300°. MM. Mondain-Monval et Quanquin (19) ont fait des observations analogues aux mêmes températures pour l'hexane.

Toutefois la formation d'alcools comme produits intermédiaires d'oxydation des carbures n'a été vérifiée que dans quelques cas. C'est une des raisons pour lesquelles presque simultanément, Callendar (23) et Moureu (24) ont formulé indépendamment l'un de l'autre, une seconde hypothèse. Le premier a étudié la combustion lente de divers carbures aux températures minima à partir desquelles les réactions d'oxydation acquièrent une vitesse notable (« temperature of initial combustion », T. I. C.) soient : 295° pour le pentane, 200° pour l'undécane. Il a attribué la production de grandes quantités d'aldéhydes dès ces températures à la formation préalable de *peroxydes* organiques qu'il n'a pas isolés. Ces peroxydes s'obtiendraient par interposition dans la molécule de carbure du groupe -O-O-, soit entre deux atomes de carbone, soit entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène qui y était directement fixé. Moureu et ses collaborateurs sont arrivés aux mêmes conclusions par l'étude de l'oxydation de la paraffine, des hydronaphtalènes et de diverses huiles. M. Dumanois (25) a cherché à expliquer par cette théorie le mécanisme du phénomène de choc dans les moteurs et le rôle des antidétonants sur ce phénomène. Les résultats expérimentaux obtenus par lui et ses collaborateurs (26) ont

montré qu'en effet les peroxydes jouent un rôle important dans les réactions d'oxydation entre 200 et 300° des essences et de leurs constituants, et que les antidétonants modifiaient profondément ces réactions. Récemment MM. Mondain-Monval et Quanquin (13) ont prouvé la formation, dans l'oxydation de carbures liquides, de peroxydes possédant d'ailleurs une chaîne carbonée plus courte que le carbure initial et qui ne sont donc pas le produit primaire imaginé par Callendar.

Les partisans de l'une ou l'autre de ces théories ont cherché à expliquer par un même mécanisme toutes les réactions d'oxydation, sans s'apercevoir que leurs résultats expérimentaux, justifiant la théorie qu'ils adoptaient portaient sur l'étude d'un seul des deux groupes de réactions entièrement différentes. Les résultats résumés dans le présent mémoire montrent que seuls certains corps sont susceptibles de s'oxyder aux températures nettement inférieures à 300° et de s'enflammer spontanément aux environs de cette température. Les expériences qui justifient la théorie de peroxydation ont toutes été faites sur ces mêmes corps à des températures inférieures ou égales à 300°, parfois très légèrement supérieures (*c*).

Tous les autres corps, carbures gazeux à la température ordinaire, alcools et acides à petit nombre d'atomes de carbone, ne s'oxydent d'une manière notable qu'au-dessus de 300°. Presque tous les corps s'oxydant facilement et s'enflammaut en dessous de 300°, et en particulier tous les carbures ne s'enflamment plus au-dessus de 300° et s'oxydent à des vitesses bien moindres, ce qui indique un changement complet des réactions d'oxydation. Les bases expérimentales de la théorie d'hydroxylation reposent uniquement sur l'oxydation, soit des corps ne donnant pas la double inflammation, soit, dans le cas contraire, en opérant au-dessus de la zone de première inflammation. Le mécanisme de toutes ces oxydations est sensiblement le même et rien ne semble s'opposer à ce que ce mécanisme soit celui proposé par la théorie d'hydroxylation.

Mais cette théorie ne peut expliquer les réactions d'oxydation en dessous de 300° des carbures ou des corps similaires à longue chaîne carbonée. Elle exclut en effet la formation de peroxydes dont la présence et le rôle accélérateur ont été constatés. D'autre part l'étude de l'oxydation des alcools montre qu'à ces températures, ces corps ne réagissent sensiblement pas avec l'oxygène. lis devraient donc être facilement isolables lorsque l'oxydation est, dès 220°, suffisante pour provoquer une luminosité intense et la formation d'aldéhydes en quantité notable.

Par contre la théorie de peroxydation ne peut s'appliquer aux réactions d'oxydation à température plus élevée. Il est peu probable qu'un peroxyde puisse se former vers 600°. Cette formation intermédiaire ne pourrait expliquer une réaction globale telle que :



$$2CH^4 + O^2 \rightarrow 2CO + 4H^2$$

(*c*) Des modifications dans les dispositifs expérimentaux entraînent un décalage dans l'échelle des températures des phénomènes observés. C'est ce que produit un simple changement de débit dans mes expériences.

observée aussi bien dans l'oxydation lente que dans la flamme amorcée par une étincelle. S'il se formait un peroxyde, la dissociation de celui-ci devrait entraîner une répartition plus équitable entre le carbone et l'hydrogène des deux atomes d'oxygène fixés simultanément sur la molécule de carbone. On pourrait aisément citer un grand nombre d'oxydations à haute température ou de combustions avec flamme pour lesquelles il est difficile d'imaginer un schéma de réactions comportant la formation de peroxydes.

Ce sont ces mêmes oxydations qui ont été, par contre, facilement interprétées par l'hypothèse d'une hydroxylation. Les examens spectrographiques des flammes révèlent en outre presque toujours la présence de groupes OH. La théorie d'hydroxylation semble donc valable pour expliquer l'oxydation à haute température et la combustion explosive habituelle de tous les corps combustibles.

Mais pour l'oxydation et l'inflammation à température peu élevée, entre 200 et 300°, il faut admettre la théorie de peroxydation. Les réactions primaires proposées par Callendar :





n'ont pas été vérifiées. Les peroxydes isolés dans l'oxydation de l'hexane (19) ne comportent que 3 ou 4 atomes de carbone. Mais l'étude déjà très avancée du mécanisme de transformation des peroxydes organiques [voir à ce sujet les travaux de Willstätters, de Baeyer, de Wieland et de Rieche (27)] permet de considérer comme logique la transformation des peroxydes de Callendar en aldéhydes et peroxydes plus courts tels que ceux obtenus par MM. Mondain-Monval et Quanquin. J'ai déjà indiqué qu'il est établi [Wieland et Wingier (28), Rieche et Meister (29)] que des peroxydes de cette nature, assez stables, pouvaient se transformer en peroxydes à très haut pouvoir explosif tels que les peroxydes d'alcoylidène. Ceux-ci sont capables de jouer le rôle d'inflammateur, c'est-à-dire porter de manière sensiblement adiabatique, par leur décomposition brutale, certains points du mélange depuis la température très faible de 200 ou 250° jusqu'aux températures de flammes (*d*).

(*d*) Il faut mentionner une autre théorie de l'oxydation formulée par Wendt et Grimm (30) basée sur un mécanisme d'ionisation. Si cette théorie ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux, elle rappelle que l'ionisation est souvent très importante non seulement dans la flamme, mais aussi dans l'oxydation lente. Peu d'expériences ont été faites sur ce dernier point, mais on a constaté dans certains cas que les phénomènes de luminescence avant et après la combustion vive sont accompagnés d'une conductivité notable des gaz qui varie parallèlement à l'intensité de la luminescence. Seules des luminosités obtenues à température élevée ont été étudiées. Il me semble qu'il serait intéressant d'examiner ainsi les phénomènes lumineux, souvent beaucoup plus intenses que les précédents, observés à des températures relativement basses.

Conclusions.

En résumé, les mélanges d'air et de vapeurs de combustible à longue chaîne carbonée sont le siège entre 200 et 300° de réactions d'oxydation dans lesquelles les peroxydes jouent un rôle considérable qu'il faudra encore préciser. Les produits peroxydés formés peuvent même, dans certaines conditions de concentration, déclancher la combustion explosive.

Mais, dès 300°, à ces réactions de peroxydation se substituent de nouvelles réactions. Celles-ci sont certainement presque identiques pour les corps à longue chaîne carbonée et pour les carbures et alcools à faible poids moléculaire. Elles ont une vitesse qui croît lentement avec la température jusqu'à provoquer l'inflammation. Elles ne doivent pas être modifiées dans la flamme comme le prouve la similitude des produits de la combustion explosive et de ce mode d'oxydation lente. Les travaux de Bone et de ses collaborateurs permettent d'admettre qu'il doit vraisemblablement y avoir, dans ce processus d'oxydation, des réactions d'hydroxylation.

Dans les moteurs à explosions, la combustion, sur le front de la flamme provoquée par l'allumage et derrière ce front, relève de ce second mode d'oxydation. On sait que le choc résulte de la combustion très rapide (peut-être s'agit-il d'une détonation, mais ce n'est pas démontré) de la fraction du mélange gazeux située à l'extrémité du cylindre la plus éloignée du point d'inflammation [voir les travaux de Withrow et Boyd (31) et ceux de Rassweiler et Withrow (32)]. L'auto-inflammation provoquant cette combustion brutale peut être attribuée avec certitude au mécanisme d'oxydadation qui entraîne la formation de peroxydes (*e*).

BIBLIOGRAPHIE.

(1) W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1882, t. **41**, p. 363.

(2) G. S. TURPIN, *British Assoc. Rep.*, 1890, t. **75**, p. 776.

(3) H. B. DIXON et E. J. RUSSEL, *J. Chem. Soc.*, 1899, t. **75**, p. 600. — H. B. DIXON, *R. Tr. ch. P.-B.*, 1925, t. **46**, p. 305.

(4) A. SMITHELLS, *British Assoc. Rep.*, 1907, p. 469.

(5) F. GILL, E. W. MARDLES et H. C. TETT, *Trans. Far. Soc.*, 1928, t. **24**, p. 574.

(6) M. PRETTRE et P. LAFFITTE, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1403; 1929, t. **189**. p. 177; 1930, t. **190**, p. 796. — M. PRETTRE, P. DUMANOIS et P. LAFFITTE, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 329.

(7) M. PRETTRE, *Ann. Off. Nat. Comb. Liqu.*, 1931, t. **8**, p. 7, 269 et 533.

(8) W. G. LOVELL, J. M. CAMPBELL et T. A. BOYD, *Ind. Eng. Chem.*, 1931, t. **23**, p. 26.

(9) G. EDGAR, *Ind. Eng. Chem.*, 1927, t. **19**, p. 145.

(10) T. MIDGLEY, *J. Soc. Automotive Eng.*, 1920, t **7**, p. 489.

(11) W. G. LOVELL, J. M. CAMPBELL et T. A. BOYD, *Ind. Eng. Chem.*, 1931, t. **23**, p. 555.

(12) M. PRETTRE, P. DUMANOIS et P. LAFFITTE, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 414.

(*e*) MM. DUMANOIS, MONDAIN-MONVAL et QUANQUIN (33) ont constaté la formation de peroxydes dans les moteurs à explosions.

(13) J. M. Campbell, W. G. Lovell et T. A. Boyd, *Ind. Eng. Chem.*, 1928, t. **20**, p. 1045.
(14) J. S. Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1927, t. **130**, p. 1555; 1929, t. **132**, p. 759; 1930, t. **133**, p. 58.
(15) J. C. Pope, F. J. Dykstra et G. Edgar, *J. Chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 1875, 2203 et 2213.
(16) M. Prettre, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 240.
(17) M. Berthelot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1881, t. **36**, p. 72. — Brühl, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2858; Brandt, *Chem. Zeit.*, 1927, t. **51**, p. 981. — Nolte, *Zeit. angew. Chem.*, 1930, t. **43**, p. 979.
(18) A. Rieche, *Zeit. angew. Chem.*, 1931, t. **44**, p. 896.
(19) P. Mondain-Monval et B. Quanquin, *C. R.*, 1929, t. **189**, p. 917 et 1194; 1930, t. **191**, p. 299; *Bull. Soc. chim. Ind. Mulhouse*, 1930, t. **96**, p. 265; *Ann. Off. Comb. Liqu.*, 1930, t. **5**, p. 307; *Ann. de Chim.* (10) 1931, t. **15**, p. 309.
(20) A. G. White et T. W. Price, *J. Chem. Soc.*, 1919, t. **115**, p. 1462.
(21) W. A. Bone et R. V. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 1637. — W. A. Bone et J. Drugman, *J. Chem. Soc.*, 1906, t. **89**, p. 660 et 1614. — J. Drugman, *J. Chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 939.
(22) S. Landa, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 589.
(23) H. G. Callendar, *Engineering*, 1927, t. **123**, p. 147, 182 et 210.
(24) C. Moureu, C. Dufraisse et R. Chaux, *Chim. et Ind.*, 1927, t. **18**, p. 3; *Ann. Off. Nat. Comb. Liqu.*, 1927, t. **2**, p. 233.
(25) P. Dumanois, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 292.
(26) M. Aubert, P. Dumanois et A. Pignot, 1928, t. **186**, p. 1298. — P. Dumanois et P. Mondain-Monval, *C. R.*, 1928 t. **187**, p. 892; *Ann. Off. Nat. Comb. Liqu.*, 1928, t. **3**, p. 761. — Voir aussi (6), (12) et (33).
(27) Baeyer et Villiger, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 2479; 1900, t. **33**, p. 3387; 1901, t. **34**, p. 738. — R. Willstätter et ses collaborateurs, *Lieb. Ann.*, 1923, t. **416**, p. 21; 1923, t. **422**, p. 47; 1923, t. **430**, p. 269; 1927, t. **457**, p. 1; 1929, t. **475**, p. 19. — A. Rieche, *Alkylperoxyde und Ozonide*, 1 vol. Dresde, 1931.
(28) H. Wieland et Wingler, *Lieb. Ann.*, 1923, t. **431**, p. 315.
(29) A. Rieche et R. Meister. Voir A. Rieche (18).
(30) L. Withrow et T. A. Boyd, *Ind. Eng. Chem.*, 1931, t. **23**, p. 539.
(31) G. M. Rassweiler et L. Withrow, *Ind. Eng. Chem.*, 1932. t. **24**, p. 528.
(32) G. L. Wendt et F. W. Grimm, *Ind. Eng. Chem*, 1924, t. **16**, p. 890. Voir aussi G. L. Clark, E. W. Brugmann et W. C. Thee, *Ind. Eng. Chem.*, 1925, t. **17**, p. 1226.
(33) P. Dumanois, P. Mondain Monval et B. Quanquin, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 486.

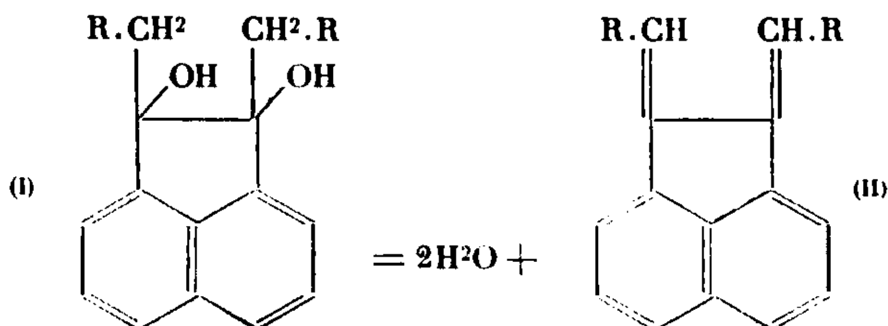
N° 110. — Sur la déshydratation des glycols bitertiaires acénaphtéaiques; par M. Nicolas MAXIM.

(12.6.1932.)

Dans cette étude on a cherché à mettre en évidence que les halogènes approfondissent la couleur des carbures colorés obtenus auparavant par l'auteur.

Ces carbures jaunes orangés présentent un grand intérêt parce que, d'une part, ils possèdent un chromogène particulier et, d'autre part, du fait que le nombre des carbures colorés est assez petit.

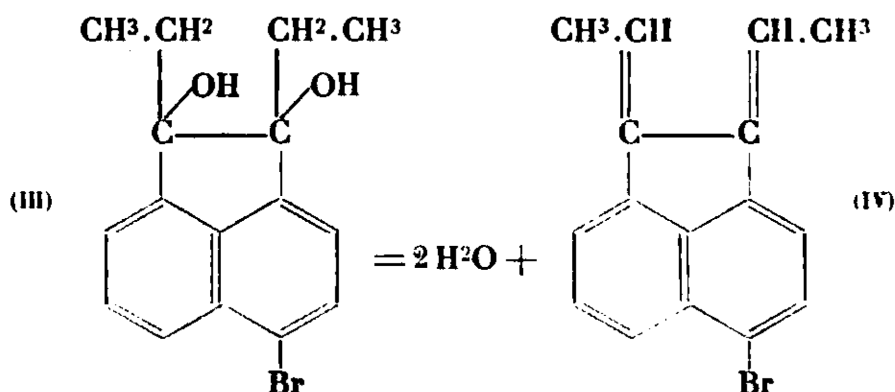
Dans deux mémoires précédents (1) nous avons montré que les glycols bitertiaires acénaphténiques de formule (I), donnent par déshydratation, principalement des carbures colorés de formule (II), d'après l'équation :



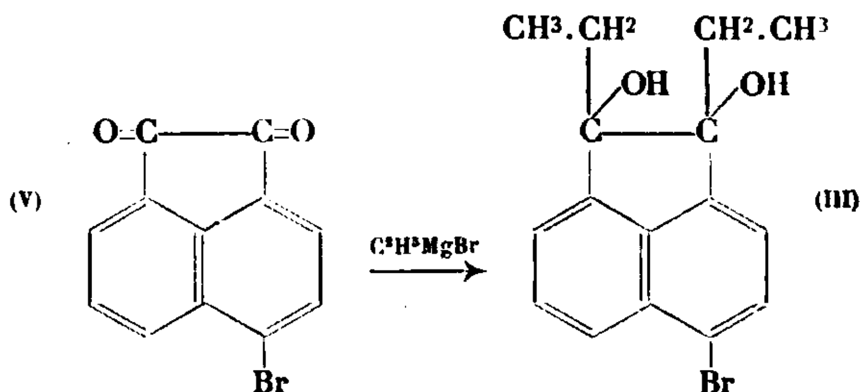
Ces carbures sont jaune-orangé, dé différentes nuances, d'après la nature du radical R.

Dans le présent mémoire, nous allons montrer que l'introduction d'un halogène (brome) dans la molécule du carbure, approfondit la couleur, qui devient rouge-orangé.

En effet, le bromodiéthylacénaphtèneglycol (III), incolore, donne par déshydratation un produit rouge-orangé, le bromodiéthylidèneacénaphtène (IV) :

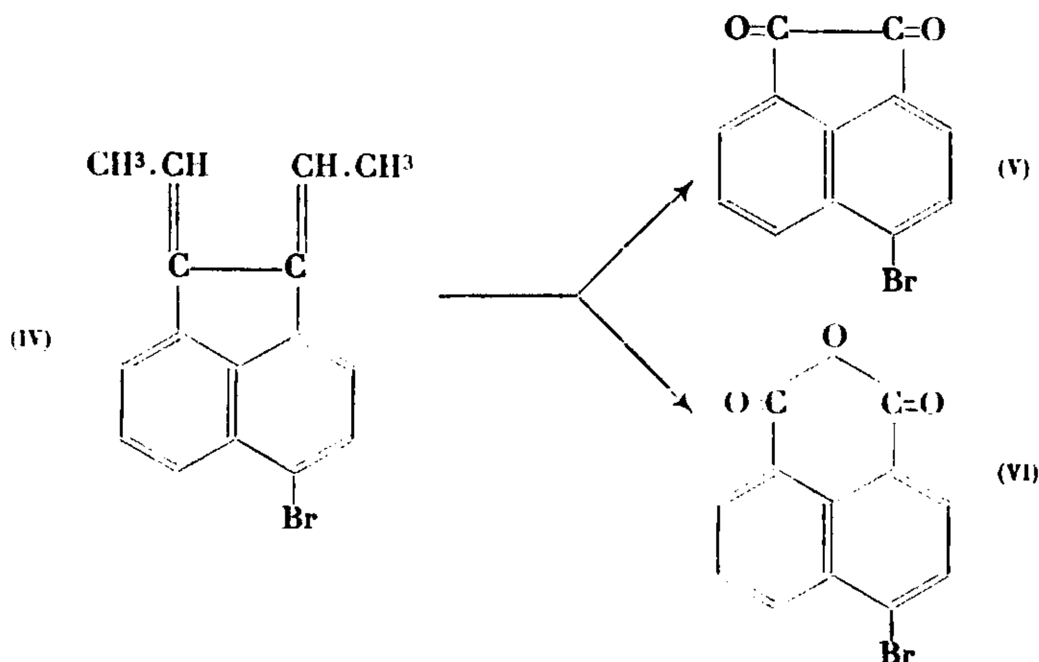


Le glycol bitertiaire a été obtenu, en faisant réagir le bromure d'éthylmagnésium, sur la bromoacénaphtènequinone (V) :



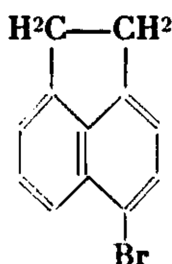
(1) N. Maxim, *Bull. Soc. Chim.*, 1928 (4), t. 43, p. 769 et 1929, t. 45, p. 1137.

La constitution du carbure bromé, rouge-orangé, a été déterminée par oxydation au moyen du bichromate de sodium en milieu acétique. On obtient un mélange de bromoacénaphtènequinone et d'anhydride bromonaphtaliqne (VI) :



On sait, par ailleurs, que les halogènes approfondissent presque toujours la couleur (2).

4-Bromo-acénaphtène : $C^{12}H^{9}Br$

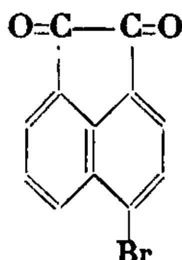


Le 4-bromo-acénaphtène a été préparé, d'après la méthode de Graebe (3). La purification du produit, a été faite par distillation fractionnée, dans le vide et non par cristallisation, comme l'indique l'auteur, puisque dans ce dernier cas, on ne peut pas obtenir un produit pur. A la distillation, on obtient trois fractions. La première fraction qui distille très mal de 140 à 190° sous 12 mm., est un mélange de bromoacénaphtène et d'acénaphtène. La deuxième fraction qui bout de 190 à 200° sous 12 mm. donne par redistillation un produit très pur, bouillant sous 12 mm. à 195°. C'est le 4-bromoacénaphtène, de couleur jaune-orangé, fondant à 53° (Rt. 60 0/0). La

(2) J. Martinet, Couleur et Constitution chimique, 1924, p. 131, Ed. G. Doin, Paris.
(3) Graebe, *Ann. Chem.*, 1903, t. **327**, p. 85.

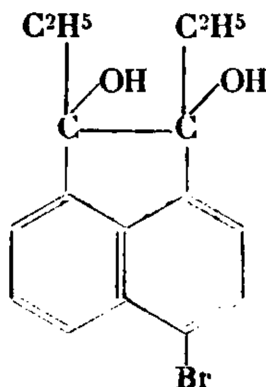
troisième fraction bouillaut de 200 à 215° sous 12 mm., nous fournit encore par redistillation, une petite quantité de bromoacénaphtène. Dans le ballon il reste un résidu appréciable (30 0/0).

4-Bromoacénaphtènequinone : $C^{12}H^{5}O^{2}Br$



On la prépare d'après la méthode de Graebe (4) en oxydant le bromoacénaphtène par le bichromate de sodium, dans l'acide acétique. Le rendement est très mauvais (5 0/0), car on obtient presque exclusivement l'anhydride 4-bromo-naphtalique. En employant un mélange de bichromate de sodium (2/3) et de bichromate de potassium (1/3), on obtient un meilleur rendement (10 0/0).

4-Bromo-9.10-diéthylacénaphtèneglycol : $C^{16}H^{17}O^{2}Br$



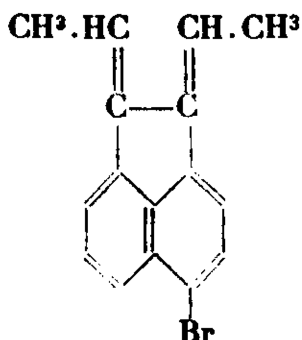
On emploie : 60 g. de $C^{2}H^{5}MgBr$, 12 g. de magnésium et 250 g. d'éther anhydre pour faire le magnésien On ajoute ensuite, par petites portions, 10 g. de bromoacénaphtènequinone. La réaction est très énergique. On décompose par de l'acide sulfurique dilué (10 0/0).

On sépare le produit insoluble dans l'éther et on le fait recristalliser dans le benzène. Le 4-bromo-9.10-diéthylacénaphtèneglycol obtenu, est un corps blanc, très bien cristallisé en aiguilles prismatiques. Il fond à 196°, sur le bain de mercure (Rt. 80 0/0).

Analyse : 0,1344 g. matière; 0,2934 g. CO^{2} ; 0,0655 g. $H^{2}O$. — Trouvé : C 0/0 59,54; H 0/0 5,41. — Calculé pour $C^{16}H^{17}O^{2}Br$: C 0/0 59,81; H 0/0 5,29. — 0,2043 g. matière ; 0,1195 g. — BrAg. — Trouvé : Br 0/0, 24,89. — Calculé : Br 0/0, 24,92.

(4) GRAEBE, *Ann. Chem.*, 1903, t. 327, p. 87.

4-Bromo-9.10-diéthylidèneacénaphtène : $C^{16}H^{13}Br$



Dans un ballon à fond rond, on dissout 4 g. de glycol dans 40 g. d'acide acétique glacial, on chauffe à l'ébullition pendant 30 minutes et on ajoute ensuite 2 g. d'acide chlorhydrique conc. en continuant le chauffage encore un quart d'heure. On ajoute ensuite de l'eau distillée et on filtre le corps rouge ainsi précipité. Eu le faisant recristalliser trois fois successivement dans l'alcool absolu ; on obtient des cristaux microscopiques rouge-orangés, fondant à 159°, sur le bain de mercure.

Analyse : 0,1662 g. matière ; 0,4096 g. CO^2 ; 0,0691 g. H^2O. — Trouvé : C 0/0 67,22 ; H 0/0 4,62, — Calculé pour $C^{16}H^{13}Br$: C 0/0 67,37 ; H 0/0 4,56. — 0,2213 g. matière ; 0,1464 g. BrAg. — Trouvé : Br 0/0 : 28,15. — Calculé : Br 0/0, 28,07.

Pour déterminer la constitution du carbure bromé, on chauffe dans un ballon à fond rond, 2 g. de corps dissous dans 15 g. d'acide acétique glacial. Puis on ajoute 4 g. de bichromate de sodium finement puvérisés. On continue le chauffage pendant 15 minutes, en agitant énergiquement le ballon. On ajoute de l'eau, on filtre et on lave à l'eau. On fait bouillir le produit avec du carbonate de sodium. On filtre de nouveau. On ajoute de l'acide sulfurique à 10 0/0 dans la solution. On sépare l'anhydride bromonaphtalique et on le fait recristalliser dans le benzène. Les cristaux fondent à 210°. L'épreuve du mélange (avec un échantillon pur), fournit le même point de fusion. Le résidu non dissous dans le carbonate de sodium est chauffé, pendant 30 minutes, au bisulfite de sodium. On filtre et on décompose la combinaison bisulfitique, à chaud, au moyen de l'acide sulfurique dilué. On purifie une seconde fois le produit obtenu, en le traitant de nouveau au carbonate de sodium et ensuite au bisulfite de sodium. On obtient à la fin une petite quantité de bromoacénaphtènequinone pure, fondant à 240°. L'épreuve du mélange (avec un échantillon pur), nous donne le même point de fusion.

(Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université de Bucarest, Roumanie.)

N° 111. — Sur la théorie des réactions explosives. Cas particulier des explosifs d'amorçage ;

par Henri MURAOUR.

16.6.1932.

Enflammés à l'air libre, certains explosifs brûlent avec une faible vitesse, de l'ordre de quelques cm. par seconde, d'autres, au contraire, détonent à des vitesses de l'ordre de plusieurs milliers de mètres par seconde. Aucune théorie n'a jusqu'ici permis d'expliquer une différence aussi fondamentale.

L'auteur formule une nouvelle théorie : dans les explosifs de la première catégorie, l'énergie nécessaire à la décomposition de la molécule explosive serait apportée par le choc des molécules gazeuses dégagées, la vitesse de combustion est alors, en première approximation, proportionnelle à la pression.

Dans les explosifs de la seconde catégorie, cette énergie se transmettrait directement à travers la masse solide, sans intervention de la phase gazeuse, la vitesse de combustion deviendrait alors indépendante de la pression et pourrait atteindre, même à l'air libre, une valeur suffisante pour qu'il se produise à la surface de l'explosif une compression brusque, assimilable à un choc, donnant naissance à l'onde explosive.

Suivant la manière dont ils se comportent par inflammation, les explosifs peuvent être classés en deux catégories.

1re catégorie. — L'onde de combustion se transforme, après un trajet qui peut être extraordinairement court en une onde de détonation se propageant à une vitesse de plusieurs milliers de mètres par seconde ; à cette catégorie appartiennent les explosifs dits d'amorçage.

2e catégorie. — L'onde de combustion se propage avec une faible vitesse, de l'ordre de quelques centimètres par seconde et ne se transforme pas en onde explosive. A cette catégorie appartiennent les dérivés nitrés aromatiques, trinitrotoluène, acide picrique, les poudres colloïdales, etc.

Il n'existe naturellement pas une limite tranchée entre ces deux catégories d'explosifs. Comme type de la première catégorie on peut citer l'azoture de plomb pour lequel, en fait, on ne connaît pas de régime de combustion, l'explosif prenant immédiatement au contact de la flamme le régime détonant. Comme type de la seconde catégorie, nous citerons les poudres colloïdales qui brûlent régulièrement par couches parallèles et chez lesquelles on ne peut créer une onde explosive qu'en utilisant un amorçage extrêmement puissant (cartouche réglementaire de 135 g. de mélinite amorcée elle-même par une capsule de fulminate). Mais déjà le fulminate de mercure qui appartient à la première catégorie peut, dans certaines conditions, brûler à l'air libre sans détoner. Le picrate de plomb peut également brûler à l'air sans détoner mais si l'explosif a été préalablement enfermé dans un tube de verre, l'inflammation se transforme rapidement en détonation. Nous avons montré en 1919 cette transformation de l'onde de combustion en onde de détonation en plaçant

le tube de verre rempli de picrate sur une plaque de plomb : l'empreinte très faible au point d'inflammation devient de plus en plus profonde à mesure qu'on s'éloigne de ce point, pour se maintenir ensuite constante à partir du moment où l'onde de détonation a pris naissance. Nous avons également montré en 1919, que le picrate de calcium qui brûle à l'air libre et en tube de verre, sans détoner et sans amorcer l'acide picrique, amorce au contraire cet explosif si on le surchauffe dans un tube de verre, ouvert à une extrémité, placé lui-même dans un tube métallique résistant, également ouvert à une extrémité (1).

D'autre part, pour presque tous les explosifs de la seconde catégorie, l'inflammation peut, avec une rapidité plus ou moins grande se transformer en détonation si l'explosif a été préalablement enfermé sous une très forte densité de chargement dans un récipient très résistant (par exemple un obus non muni de sa fusée rempli entièrement avec l'explosif, l'inflammation de ce dernier se faisant par l'œil du projectile).

Du trinitrotoluène fondu placé dans un tube de fer de large diamètre recourbé en forme d'U et ouvert aux deux bouts, détone si la partie inférieure de l'U est portée rapidement à haute température (Desaime (2)).

Mais si, en variant les conditions, nous pouvons obtenir la combustion simple de beaucoup d'explosifs d'amorçage et la détonation par simple inflammation de beaucoup d'explosifs de la seconde catégorie, les explosifs d'amorçage n'en sont pas moins les seuls à pouvoir prendre le régime détonant après une période de combustion extrêmement courte, même s'ils sont enflammés en petite quantité et avec une très faible résistance des parois (3).

Or jusqu'ici, aucune théorie n'a permis d'expliquer la différence fondamentale qui existe entre les deux catégories d'explosifs.

En nous basant sur quelques théories récentes de cinétique chimique nous indiquerons aujourd'hui la voie dans laquelle il nous paraît nécessaire de s'engager pour résoudre le problème (4).

Observons tout d'abord que pour que l'onde explosive puisse prendre naissance, un choc paraît toujours nécessaire. Ce choc nous pouvons le créer par l'explosion d'une capsule de fulminate

(1) L'acide picrique surchauffé dans les mêmes conditions brûle sans détoner. Nos expériences d'amorçage de l'acide picrique par le picrate de calcium surchauffé entre parois résistantes ont apporté l'explication la plus vraisemblable de la catastrophe de La Pallice (Incendie puis explosion d'un magasin à acide picrique construit sur un sol calcaire fissuré).

(2) Par contre nous avons montré en 1919 que le mélange aluminothermique enflammé et se déversant dans un récipient largement ouvert, contenant plusieurs kg d'acide picrique ne produit qu'une inflammation très vive sans détonation.

(3) Les meilleurs explosifs d'amorçage, ceux dont il faut employer un poids minimum pour créer l'onde de détonation dans un explosif de la seconde catégorie, ne sont pas les plus puissants mais ceux pour lesquels la période de combustion (Anlauf) qui précède la détonation est la plus courte.

(4) Voir également *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 280.

ou par le choc d'un projectile animé d'une grande vitesse. Nous pouvons aussi le créer par inflammation de l'explosif en vase clos sous une très forte densité de chargement. En effet la vitesse do combustion étant, en première approximation, proportionnelle à la pression et cette pression pouvant atteindre des valeurs extrêmement élevées si l'explosif est enflammé dans son propre volume (5), nous pouvons obtenir ainsi une croissance extrêmement rapide de la pression, croissance si rapide que nous pouvons certainement l'assimiler à un choc. L'onde mécanique de compression ainsi créée se propage ensuite dans l'explosif avec une vitesse de plusieurs milliers de mètres par seconde, entretenue par la décomposition des couches successives de l'explosif. Mais si un explosif possède déjà à l'air libre une très grande vitesse de combustion, l'inertie de la masse gazeuse dégagée peut être assez grande pour que, même à l'air libre, il puisse se produire à la surface de l'explosif un développement très rapide de la pression assimilable à un choc. A ce moment l'onde explosive prendra naissance et se propagera ensuite par le mécanisme ordinaire. Or, fait remarquable, les vitesses de combustion des explosifs d'amorçage sont toujours très élevées (6). Alors que même sous des pressions de 1000 à 2000 kg. par cm^2, la vitesse de combustion des poudres colloïdales n'est que de quelques centimètres par seconde, alors qu'enflammées à l'air libre l'acide picrique et le trinitrotoluène brûlent à peine plus vivement qu'une huile combustible, le fulminate de mercure enflammé à l'air libre brûle à une vitesse de combustion de l'ordre de 20 mètres par seconde (Laffitte). C'est donc à notre avis parce que les explosifs d'amorçage ont une grande vitesse de combustion que l'inflammation se transforme presque aussitôt, pour ces explosifs, en détonation (7).

Mais en formulant cette hypothèse nous n'avons fait que déplacer la difficulté car la question qui se pose est maintenant la suivante : Est-il possible de donner une explication simple de la vitesse de combustion exceptionnelle des explosifs d'amorçage ? Non certainement si nous ne considérons que les caractéristiques classiques de ces explosifs. Dans le tableau ci-joint (V. p. 1156 et 1157) nous avons rénni les caractéristiques d'un certain nombre d'explosifs appartenant à la première et à la seconde catégorie.

On remarquera que, en plus des caractéristiques classiques Q-V_0-f nous avons également calculé les valeurs de ces mêmes

(5) Pour beaucoup d'explosifs la pression dans ces conditions peut même théoriquement devenir infinie, le covolume des gaz étant supérieur au volume de l'explosif.

(6) Pour éviter toute confusion faisons remarquer dès maintenant qu'il n'y a aucune relation entre la vitesse de combustion et la vitesse de détonation. Si la vitesse de combustion des explosifs d'amorçage est grande, leur vitesse de détonation est au contraire en général assez faible et le plus souvent inférieure à celle des explosifs de la seconde catégorie (trinitrotoluène, acide picrique, etc.)

(7) Il est également intéressant de noter que les explosifs chloratés qui enflammés en grande masse détonent facilement, ont une vitesse de combustion élevée.

caractéristiques non plus pour 1 kg. mais pour i litre de l'explosif. Au point de vue de l'amorçage, ce qu'il importe de considérer en effet, c'est beaucoup plus l'énergie dégagée par des volumes égaux que l'énergie dégagée par des poids égaux des explosifs.

Comparaison des chaleurs de formation.

Beaucoup d'explosifs endothermiques sont des explosifs d'amorçage. Il est en effet facile de comprendre qu'une chaleur de formation négative soit une condition favorable à une grande vitesse de réaction. Comparons en effet ce qui se passe au moment de la décomposition soit d'une molécule endothermique comme l'azoture de plomb soit d'une molécule exothermique comme l'acide picrique. Dans le premier cas, au moment où la molécule s'écroule, l'énergie de réaction se trouve instantanément et intégralement libérée. Dans le second cas l'énergie de réaction n'est produite que par une réaction ultérieure des atomes et groupes d'atomes, débris de la molécule primitive. Il est facile de comprendre que le second processus entraîne une plus faible vitesse de réaction. Mais cependant l'endothermicité n'est pas une condition indispensable, l'hexaméthylènetriperoxydediamine, le tricycloacétonesuperoxyde sont des corps à chaleur de formation positive, d'autre part, le tétryle, qui a une chaleur de formation négative, n'est pas un explosif d'amorçage. Il est vrai que l'oxygène est lié dans les peroxydes d'une façon particulièrement lâche, mais l'argument n'est plus valable en ce qui concerne le picrate de plomb composé à formation exothermique, dans lequel l'oxygène est lié à l'azote et qui cependant détone facilement par simple inflammation.

Pour qu'un explosif puisse détoner par inflammation, l'endothermicité n'est donc une condition ni nécessaire ni suffisante.

Comparaison des températures de décomposition.

La température de décomposition d'un explosif ne joue visiblement aucun rôle dans la facilité avec laquelle l'onde de combustion se transforme dans un explosif en onde de détonation. Il suffit de remarquer que le cyanurtriazide et le tétryle ont la même température de décomposition et que le meilleur des explosifs d'amorçage, l'azoture de plomb, a une température de décomposition très élevée, voisine de 300°. Faisons remarquer ici que cette haute température de décomposition montre bien que même la molécule d'un explosif d'amorçage endothermique, aussi sensible au choc que l'azoture de plomb, ne doit pas être considérée comme une molécule d'une particulière instabilité (8).

(8) Nous ne prenons pas ici le terme instabilité dans le sens où il est pris en thermodynamique. Au point de vue thermodynamique le système cellulose-air, par exemple, est instable puisque la combustion de la cellulose dans l'oxygène dégage de la chaleur. Nous avons cependant la preuve que le papyrus peut se conserver au contact de l'air pendant des milliers d'années.

Nous désignons ici par molécule instable une molécule qui n'a besoin de recevoir qu'une faible quantité d'énergie pour être décomposée, or on peut considérer que la température d'explosion nous donne une idée de cette quantité d'énergie.

Caractéristiques de quelques explosifs.

Explosifs qui détonent par simple inflammation.

Nom de l'explosif	Ch. m.	Ch. g.	t. d.	Charge limite en g.	Q kg. cal.	Q l kg. cal.	Vo litres	Vo l litres	T abs.	f.	f. l.	Covolume cm³	VE cm³	Vitesse de détonation Δ	Vitesse de détonation V mètres seconde
Fulminate de mercure.........	— 64,3	— 223	160°-175°		368 Hg vap.		315 Hg vap.		4720	5630		315			
D = 4,43 (densité des cristaux).				surcomprimé		1630		1395			24941		226	1,66	2750
D = 3,55 (350 atm. par cm²)...				0,80 (A)		1306		1118			19986		282	3,30	4500
D = 3,30 (200 atm. par cm²)...				0,29 (B)		1214		1039			18579		303		
Azoture de plomb	— 110,8	— 380	305°-320°		260 Pb vap.		308 Pb vap.		3720	4339		308			
D = 4,79 (densité des cristaux).						1245		1475			20784		209	2,80	4500
D = 3,50 (800 atm. par cm²)...				0,10 (A)		1078		970			15186		286	3,80	4500
D = 2,90 (200 atm. par cm²)...				0,19 (A)		893		893			12583		343		
Cyanurtriazide...............	— 219	— 1073	197°-206°		1140 (1) 700 (2)		659 (1 et 2)		1220 (1) 3320 (2)	10590 (1) 8286 (2)		659			
D = 1,4 (200 atm. par cm²)....				0,12 (A) 0,08 (B)		1596 (1) 980 (2)		923			14742 (1) 11600 (2)		714	1,15	5550
D = 1,5 (800 atm. par cm²)....				0,20 (A)		1710 (1) 1050 (2)		988			15795 (1) 12429 (2)		667		
Hexaméthylènetriperoxyde diamine........................	+ 86,7	+ 417	130°-140°		787		1097		2370	9850		1097			
D = 1,05 (100 atm. par cm²)...				0,06 (B)		826		1152			10343		952	0,88	4500
D = 1,15 (200 atm. par cm²)...				0,06 (B)		905		1261			11328		870	1,10	5100
D = 1,30 (800 atm. par cm²)...				0,08 (B)		1023		1425			12806		700		

Caractéristiques des explosifs. — Explosifs qui détonent par simple inflammation (*suite*).

Nom de l'explosif	Ch m.	Ch. g.	*t. d.*	Charge limite en g.	Q kg cal.	Q *l* kg. cal.	Vo	Vo *l*	T abs.	*f.*	*f. l.*	Covolume cm³	VE	Vitesse de détonation Δ	V m. seconde
Tricycloacétone superoxyde..	+ 21,7	+ 97,7	196°-210°		1354		871		3470	11440		871			
D = 0,92 (100 atm. par cm²)..						1245		801			10525		1087	0,92	3750
D = 0,95 (100 atm. par cm²)..				0,16		1286		827			10868		1053	0,95	3950
D = 1,18 (500 atm. par cm²)..						1598		1028			12130		847	1,18	5300
Sulfure d'azote.............	— 129	— 701	101°		701 S solide 442 S gazeux		486		3523	6479		486		1,64	5200
D = 1,8 (200 atm. par cm²)..				0,15		1261 S solide 796 S gazeux		875			11662		550	1,70	5600

ABRÉVIATIONS

Ch. m. Chaleur de formation à partir des éléments en grandes calories par molécule. **Ch. g.** idem en petites calories par gramme.

t. d. Température de décomposition — Température à laquelle se décompose l'explosif par chauffage au bain d'huile.

Charge limite : poids minimum de l'explosif pouvant faire détoner du trinitroluène comprimé à la densité de 1,35 dans un tube de cuivre du type utilisé pour la confection des détonateurs n° 8. — L'explosif d'amorçage a été comprimé au-dessus du trinitrotoluène. — La lettre A signifie que la surface supérieure de l'explosif d'amorçage est restée libre, la lettre B signifie que sur cette surface on a placé un obturateur métalliqu eperçé d'un trou. (Pour le mode opératoire voir : Hans Koester, Thèse Technischen Hochschule, Berlin 1929).

Q. Nombre de grandes calories dégagées par la décomposition de 1 kg. de l'explosif. **Q *l*.** Nombre de grandes calories dégagées par la décomposition d'un volume de 1 litre de l'explosif.

Vo. Volume gazeux mesuré à 0° et 760 mm. (eau vaporisée), dégagé par 1 kg. de l'explosif. **Vo *l*.** idem dégagé par la décomposition d'un volume de 1 litre d'explosif.

Tabs. Température absolue atteinte par les gaz à l'explosion.

f. Force de l'explosif. Pression qu'exerceraient les gaz dégagés par la décomposition de 1 kg. de l'explosif dans un volume de 1 litre si ces gaz suivaient encore sous ces hautes pressions les lois des gaz parfaits.

f. l. Pression qu'exerceraient les gaz dégagés par la décomposition de 1 litre de l'explosif détonant dans son propre volume, si ces gaz suivaient encore les lois des gaz parfaits.

Covolume des gaz de l'explosion : ce covolume a été pris égal, suivant Sarrau, au 1/1000 du Vo.

VE Volume occupé par 1 kg. de l'explosif.

Vitesse de détonation : Vitesse de détonation en mètres par seconde de l'explosif comprimé à la densité Δ.

Nota. — Pour le Cyanurtriazide les chiffres (1) et (2) sont relatifs aux deux équations possibles de décomposition. (Voir Note annexe).

Caractéristiques des explosifs. —
Explosifs qui ne détonent pas par simple inflammation.

Nom de l'explosif	Ch. m.	Ch. g.	*t. d.*	Q kg. cal.	Q *l* kg. cal.	Vo	Vo *l*	T abs.	*f.*	*f. l.*	Covolume cm³	VE cm³	Vitesse de détonation Δ	V m. seconde
Trinitrotoluène	+ 10	+ 45	300°	1016		688		3423	8910		688			
D = 1,52					1544		1046			13544		658		
D = 1,60 (chargement en fondu)					1625		1100			14257		625	1,00	6970
Acide picrique	+ 47	+ 206	300°-310°	1030		690		3770	9850		600			7400
D = 1,45					1403		1000			14284		690		
D = 1,66 (chargement en fondu)					1710		1145			16352		602	1,60	
Tétryle	— 4,7	— 16,4	195°	1095		730		3800	10800		750			
D = 1,50					1708		1170			16840		641		
D = 1,65					1807		1237			17820		606	1,65	7300
Coton poudre à 13,3 0/0 N		+ 575	200°	1045		800		3340	10730		800			
D = 1,30					1358		1040			13950		769	1,30 (?)	6300

Si cette affirmation peut paraître à première vue paradoxale c'est parce que nous avons l'habitude de considérer comme instable un corps dans lequel il y a propagation de la réaction, mais instabilité moléculaire et propagation de la réaction sont deux choses totalement différentes. Soumettons à l'action du choc d'un mouton, d'une part du sucre, d'autre part de l'azoture de plomb, il est fort possible que l'effet primaire soit la décomposition d'un plus grand nombre de molécules de sucre que de molécules d'azoture, car la température de décomposition du sucre est inférieure à celle de l'azoture, mais la décomposition d'une molécule de sucre, accompagnée d'une absorption de chaleur, n'entraîne pas la décomposition des molécules voisines, tandis que l'énergie dégagée par la décomposition des molécules d'azoture, se portant sur les molécules voisines, entraîne la décomposition de toute la masse. *Mais c'est là un phénomène secondaire indépendant de la plus ou moins grande stabilité de la molécule.*

Comparaison des autres caractéristiques.

En consultant le tableau, il est facile de constater que les différentes caractéristiques : nombre de calories dégagées par kg. et par litre, volume gazeux dégagé par kg. et par litre, force par kg. et par litre, température d'explosion ne présentent rien de bien particulier pour les explosifs d'amorçage. Si les valeurs de la force calculées pour l'unité de volume sont élevées pour le fulminate, elles sont, pour les autres explosifs d'amorçage du même ordre ou même inférieures aux valeurs calculées pour les explosifs non détonants. De même la comparaison du covolume des gaz et du volume occupé par 1 kg. l'explosif montre que si pour certains explosifs d'amorçage le covolume est supérieur au volume occupé par l'explosif, ce qui conduirait théoriquement à des pressions d'explosion infinies, il en est de même pour un explosif non détonant comme le tétryle. D'ailleurs pour le sulfure d'azote et pour le tricycloacétone superoxyde, explosifs détonants, le covolume des gaz est inférieur au volume de l'explosif.

Nous avons également porté sur le tableau les valeurs de la vitesse de détonation.

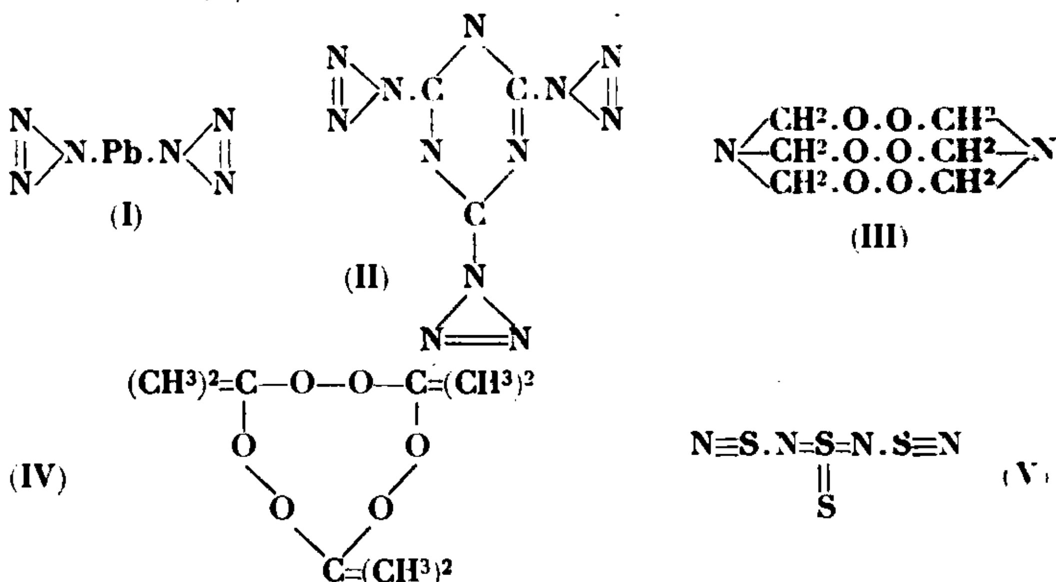
Bien que la valeur de cette caractéristique ne puisse naturellement jouer un rôle au point de vue de la naissance de l'onde explosive, il n'en est pas moins intéressant de remarquer que les vitesses de détonation des explosifs d'amorçage sont nettement inférieures aux vitesses de détonation d'explosifs nitrés.

Si rien dans les caractéristiques des explosifs d'amorçage ne permet d'expliquer la façon particulière dont ils se comportent par inflammation, l'étude de la constitution chimique de ces produits peut-elle nous permettre de trouver une explication? C'est ce que nous allons maintenant examiner.

Voici tout d'abord les formules de quelques explosifs d'amorçage :

Fulminate de mercure $(C{=}N{-}O)^2Hg$; Azoture de plomb (I) ; Cyanur triazide (II) $(CN)^3(N^3)^3$; Hexaméthylènetriperoxyde-diamine (III)

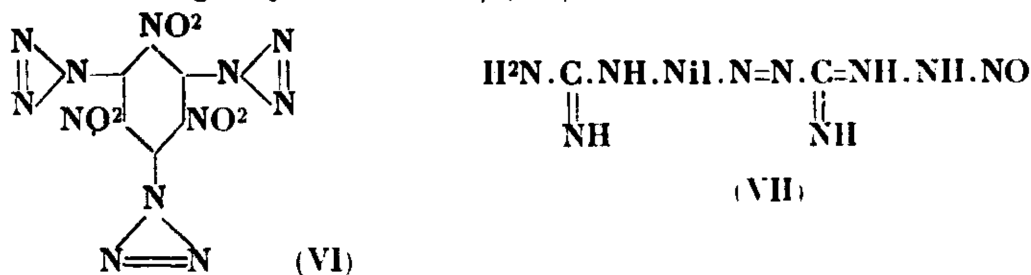
$(CH^2)^6N^2O^6$; Tricycloacétone superoxyde (IV) $[(CH^3)^2.CO.O]^3$; Sulfure d'azote (V).



Acétylures métalliques. Par exemple l'acétylure d'argent : Ag — C ≡ C — Ag, acétylure de mercure, de cuivre (ce dernier moins explosif).

Les perchlorates de diazo et en particulier le perchlorate de méta-nitrodiazobenzène : $NO^2.C^6H^4.N = N.ClO^4$ et de nitrobisdiazobenzène.

Le 1.3.5 trinitro-2.4.6 triazidobenzène (VI); Le tétracène (guanylnitrosaminoguanyl-*l*-tétracène) (VII).



Les sels des métaux lourds (Ag., Pb., Hg.) des polynitrophénols, par exemple le picrate de plomb.

Les sels des métaux lourds de l'acide azidothiocarbonique $C(N^3)(:S)S.Pb.S.(:S)(N^3)C$.

Le tétrazylazoïmide (VIII), etc. etc.



Les composés d'addition avec l'ammoniaque et avec l'hydrazine des chlorates et perchlorates de métaux bivalents, en particulier le composé d'addition ammoniacal du chlorate de cuivre $(ClO^3)^2Cu$ $4NH^3$.

L'examen de cette liste montre immédiatement que les explosifs

susceptibles de détoner par simple inflammation appartiennent à des groupes chimiques extrêmement différents, cependant quelques remarques générales peuvent être formulées.

La présence de métaux lourds paraît favoriser beaucoup la transformation de l'onde de combustion en onde de détonation, c'est-à-dire, d'après la théorie formulée, augmenter beaucoup la vitesse de combustion à l'air libre. Un cas typique est celui de l'acide picriquc et du picrate de plomb. Enflammé, même par tonnes, l'acide picrique brûle sans détoner, le picrate de plomb, au contraire, détone par inflammation avec la plus grande facilité (9). Le cas de l'acide picrique n'est d'ailleurs pas un cas unique et alors que les dérivés polynitrés à fonction acide (dérivés des phénols et polyphénols dérivés de l'acide benzoïque, etc.) ne sont pas des explosifs d'amorçage, les sels des métaux lourds de ces dérivés polynitrés détonent très facilement par inflammation. Nous reviendrons à la fin de cette note sur cette action particulière des métaux lourds d'autre part un très grand nombre d'explosifs d'amorçage (Sulfure d'azote, 2.4.6-trinitro-1.3.5-triazidobenzène, le tétracène, etc.) ne détonent réellement qu'avec une résistance déjà notable des parois (capsule de cuivre avec ou sans obturateur). A l'air libre ils brûlent très vivement sans détoner. Si nous considérons ceux de ces explosifs qui détonent facilement à l'air libre (azoture de plomb, fulminate de mercure) nous constatons que non seulement ces composés sont des sels de métaux lourds mais que de plus la molécule de ces explosifs ne renferme qu'un petit nombre de liaisons.

Or une théorie très séduisante, formulée par Polanyi (10), nous permet d'entrevoir comment le fait pour une molécule de ne posséder qu'un petit nombre de liaisons peut influencer la vitesse de décomposition de cette molécule. D'après Polanyi l'énergie que l'on fournit à une molécule en la chauffant se répartit statistiquement entre les différentes liaisons, mais, par suite de phénomènes d'interférences, cette énergie peut s'accumuler à un certain moment sur une liaison et entraîner sa rupture. Si la molécule est complexe la probabilité pour que l'énergie s'accumule sur une seule liaison est faible et le temps qui s'écoule entre le moment où la molécule reçoit l'énergie qui doit la décomposer et le moment où elle se décomposera réellement sera relativement grand. Inversement si la molécule est simple ce temps sera court. On voit comment la rapidité avec laquelle une molécule explosive se décompose peut être en rapport avec la simplicité relative de son édifice moléculaire (11).

Mais cette explication n'est pas valable pour tous les explosifs d'amorçage, elle ne permet pas de comprendre en particulier, la différence qui existe entre l'acide picrique et le picrate de plomb. Or une antre hypothèse nous parait pouvoir conduire à une explication satisfaisante.

(9) Remarquons ici que sa chaleur de iormation est cependant supérieure à celle de l'acide picrique.

(10) Voir en particulier Polanyi et Wigner, *Z. physik. Chem.* (A), 1928, t. 139, p. 439-452.

(11) L'hypothèse de Polanyi pourrait permettre d'expliquer le fait que les équations de décomposition des explosifs sont souvent varia-

Considérons nne molécule qui vient de se décomposer, l'énergie dégagée comprend :

L'énergie Q de la réaction.

L'énergie q, chaleur d'activation de la molécule.

Pour que la réaction puisse se propager il faut que les molécules voisines reçoivent cette énergie d'activation. Pour les explosifs de la seconde catégorie (non détonants), cet apport d'énergie paraît s'effectuer par l'intermédiaire du choc des molécules gazeuses dégagées, aussi, en première approximation, la vitesse de combustion est-elle proportionnelle à la pression. Une faible partie de l'énergie d'activation peut aussi être apportée par conductibilité aux molécules qui sont voisines de la molécule qui vient de se décomposer. Mais nous pouvons imaginer un autre mode de transmission de l'énergie. Supposons que, par suite d'un phénomène de résonance, une ou plusieurs molécules voisines de la molécule qui vient de se décomposer, puissent recevoir en une seule fois la totalité de l'énergie nécessaire à leur activation et que ces molécules en se décomposant activent de la même manière des molécules voisines. Nous aurons alors un processus par chaine que Christiansen, qui a formulé cette hypothèse pour expliquer certaines particularités observées dans les réactions entre gaz, a désigné sous le nom de « énergie Kette » (chaîne d'énergie) pour les distinguer des réactions par chaînes moléculaires.

L'apport d'énergie se faisant, d'après ce processus, à travers la masse solide devient indépendant de la pression gazeuse qui règne sur l'explosif.

Avec un tel mode de transmission de l'énergie, les vitesses de réaction peuvent, même à la pression ordinaire, devenir extrêmement grandes, en particulier si une molécule en se décomposant active deux molécules voisines (formation de chaînes ramifiées).

Cette hypothèse de Christiansen, appliquée aux explosifs solides, nous paraît pouvoir apporter une explication simple des différences observées entre les explosifs des deux catégories. Pour nous les explosifs qui détonent par simple inflammation sont ceux dans lesquels la transmission de l'énergie d'activation aux molécules voisines de la molécule qui se décompose se fait à peu près exclusivement à travers la masse solide et probablement par le mécanisme imaginé par Chistiansen (chaîne d'énergie) et c'est pour cette raison que ces explosifs possèdent une vitesse de décomposition exceptionnelle, suffisante pour que soit créé à la surface de l'explo-

bles avec la vitesse d'échauffement. Supposons en effet l'existence dans une molécule explosive d'une série de liaisons. A-B-C-D de résistance croissante. Si le chauffage de l'explosif est effectué lentement il pourra se produire, à un certain moment et par interférence, une accumulation d'énergie sur la liaison A qui sera brisée, mais si le chauffage est exécuté plus rapidement, avant que l'interférence ait eu le temps de se produire sur la liaison A, la molécule aura déjà reçue assez d'énergie pour que la rupture puisse se produire en B ou en C. Eutin si la molécule reçoit brusquement une grande quantité d'énergie (passage de l'onde de détonation) il en résultera la rupture simultanée de toutes les liaisons.

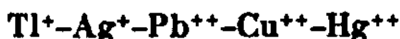
sif, la surpression brusque qui provoque la formation de l'onde explosive (12).

Il est probable que la présence d'un métal lourd favorise grandement la formation de cette chaîne d'énergie. — Il faut peut-être mettre en relation cette action des métaux lourds avec l'action déformante qu'exercent, d'après Fajans, sur les réseaux cristallins, la présence des ions n'ayant pas le caractère gaz rare (Voir K. Pazano, *Z. f. Kristallographie*, t. **66**, 1927, p. 340). Parmi les ions à structure type gaz rare nous trouvons :



$$K^{+}-Na^{+}-Ba^{++}-Sr^{++}-Ca^{++}$$

et parmi les ions métalliques qui ne possèdent pas le type gaz rare :



$$Tl^{+}-Ag^{+}-Pb^{++}-Cu^{++}-Hg^{++}$$

Or, les picrates de K, Na, Ba, Sr, Ca ne détonent pas par simple inflammation tandis qu'on obtient au contraire la détonation pour les picrates de Tl, Ag, Pb, Cu et Hg.

D'autre part on remarquera que tous les explosifs d'amorçage possèdent une très grande sensibilité au choc, ce qui s'explique très bien dans l'hypothèse des réactions par chaînes, puisque toute décomposition amorcée en un point se transmet immédiatement dans toute la masse.

Il est intéressant de comparer à ce point de vue, la sensibilité au choc de l'acide picrique et de quelques picrates (*Zeit. für Schiess und Sprengstoffw*, p. 213 ; 1906) : (*)

	Hauteur de chute du mouton		Hauteur de chute du mouton
Acide picrique	35 à 90 cm. suivant conditions	Picrate d'argent	6 cm.
Picrate de plomb	5 cm.	— de zinc	60 cm.
— fer	7 cm.	— de sodium	80 cm.
— cuivre	7 cm. (A)	— d'ammonium	80 cm.

Enfin le picrate d'aluminium n'est pas sensible, tandis que le picrate de thalium est sensible au choc.

On voit combien est grande l'augmentation de sensibilité due à l'introduction dans une molécule des atomes des métaux lourds.

(12) Remarquons que si nous envisageons la formation de chaînes ramifiées, la vitesse de décomposition peut très bien devenir équivalente à celle atteinte par le passage de l'onde de détonation. Le fait que l'inflammation de 1 décigramme d'azoture de plomb suffit pour créer l'onde explosive dans un explosif de la seconde catégorie (tolite par exemple) pourrait ainsi s'expliquer. D'ailleurs et contrairement à ce qui a été constaté pour les autres explosifs d'amorçage, on n'a jamais pu observer pour l'azoture de plomb, qu'un régime détonant, sans combustion préalable. (Le terme combustion est pris ici dans le sens de décomposition non détonante, une véritable combustion n'existe naturellement pas pour l'azoture de plomb qui ne contient ni carbone, ni hydrogène, ni oxygène).

(*) D'après Stettbacher, *Z. Schiess und Sprengstoff*, 1929, p. 385, la sensibilité du picrate de cuivre serait très inférieure à celle du picrate de plomb.

En résumé entre les explosifs dits d'amorçage et les autres explosifs il existerait une différence fondamentale au point de vue du mécanisme de transmission de l'énergie d'activation.

Pour les explosifs d'amorçage : transmission directe à travers la masse solide, probablement par chaîne d'énergie.

Pour les autres explosifs : transmission par l'intermédiaire de la phase gazeuse (choc des molécules gazeuses dégagées).

Les deux modes de transmission de l'énergie pouvant naturellement coexister pour un même explosif et la quantité d'énergie transmise par chaîne pouvant représenter pratiquement la totalité ou une fraction plus ou moins importante de l'énergie d'activation des molécules.

Le même mécanisme de transmission par chaîne nous parait pouvoir expliquer la détonation facile par simple inflammation de certains explosifs liquides (mélanges de tétranitrométhane et de carbures par exemple).

Nous terminerons par quelques remarques :

Sur compression des explosifs d'amorçage.

On sait que beaucoup d'explosifs d'amorçage, y compris le fulminate de mercure, trop fortement comprimés ne détonent plus par inflammation (13).

Il est difficile d'admettre que la compression puisse avoir une influence défavorable sur le mécanisme de transmission par chaîne. Aussi l'explication du phénomène de surcompression nous parait elle toute différente. On sait que la puissance de l'amorce nécessaire pour faire détoner un explosif est d'autant plus grande que cet explosif est plus comprimé et Dautriche a introduit dans la Science des explosifs la notion de densité limite, densité au-delà de laquelle certains explosifs et en particulier les explosifs au nitrate d'ammonium, ne sont même plus suceptibles de détoner. En surcomprimant un explosif d'amorçage nous rendons plus difficile la naissance, sous l'action d'un choc, de l'onde explosive. La compression locale, assimilable à un choc, créée à la surface de l'explosif par sa combustion vive peut donc n'être plus suffisante pour amorcer l'onde de détonation. On doit d'ailleurs noter qu'un explosif d'amorçage surcomprimé détone parfaitement si on l'amorce avec une quantité suffisante du même explosif d'amorçage non surcomprimé.

Cordeau détonant de Hess.

Un cas particulièrement intéressant est celui du cordeau au fulminate de Hess. Ce cordeau est constitué par une âme de chanvre remplie de fulminate de mercure imprégné de 20 0/0 de paraffine. Enflammé, ce cordeau brûle lentement *sans détoner* mais sous l'action d'une amorce de fulminate il détone a la vitesse de

(13) L azoture de plomb fait exception et détone toujours par inflammation

3500 mètres seconde. L'explication du fonctionnement particulier de ce cordeau est simple. On sait que l'addition de paraffine à un explosif agit dans le même sens qu'une surcompression et rend plus difficile la naissance de l'onde explosive (14). D'autre part cette addition s'oppose certainement au mécanisme de transmission par chaîne. Il en résulte que, par combustion, l'explosif ne peut créer lui-même à sa surface, la compresssion rapide nécessaire à la naissance de l'onde de détonation ; enflammé, le cordeau brûle donc sans détoner, mais si nous créons l'onde explosive par la détonation d'une amorce suffisamment puissante, cette onde se transmettra ensuite normalement sur toute la longueur du cordeau.

Cas particulier des poudres colloïdales.

On sait qu'en utilisant le coton poudre gélatinisé, M. Vieille a créé la poudre colloïdale. Ce savant a montré que la mise sous forme colloïdale de l'explosif rend possible une combustion par couches parallèles, c'est-à-dire permet de régler à volonté la vivacité de la poudre. Il est probable que cette gélatinisation a un autre effet très important, elle rend impossible la transmission directe de l'énergie de molécules à molécules à travers la masse solide. Cette transmission ne s'effectue plus alors que par l'intermédiaire de la phase gazeuse, c'est-à-dire que la vitesse de combustion devient pratiquement proportionnelle à la pression (15).

Remarques au sujet de l'azoture de plomb.

On doit noter que l'azoture de plomb, qui est incontestablement le meilleur explosif d'amorçage, remplit justement, d'après les hypothèses formulées dans cette note, toutes les conditions nécessaires pour que l'onde de combustion se transforme rapidement en onde de détonation, en effet :

Le composé est endothermique : l'énergie est donc libérée toute

(14) L'insensibilité au choc du cordeau de Hess est telle qu'il résiste sans détoner ni s'enflammer au choc de la balle du fusil d'infanterie tiré à une distance de 50 mètres.

(15) Cependant l'étude que nous avons exécutée avec M. Aunis a montré qu'il existe, à côté de l'apport d'énergie par chocs moléculaires, un apport supplémentaire d'énergie, indépendant de la pression et proportionnel aux temps (effet de pseudorayonnement). Cet effet agissant sur les deux faces de la poudre est capable de décomposer une épaisseur de 1 mm. de la poudre en un temps un peu variable suivant les poudres examinées mais qui est voisin de 70 à 100 millisecondes. On peut se demander si cet apport supplémentaire d'énergie n'est pas dû à ce que, malgré l'état colloïdal, une faible fraction de l'énergie est encore transmise directement à travers la masse solide et par conséquent indépendamment de la pression. Cette hypothèse, assez séduisante, se heurte à plusieurs objections (en particulier la vitesse de transmission de l'énergie devrait être très faible) et il faut attendre de nouvelles expériences pour formuler à son sujet une conclusion définitive.

entière au moment où la molécule se détruit, sans qu'il soit nécessaire d'attendre une réaction ultérieure entre les atomes.

La molécule contient un atome de plomb. Or, d'après la théorie formulée, la présence d'un atome métallique lourd favorise la formation d'une chaîne d'énergie.

Enfin la molécule d'azoture de plomb ne contient qu'un petit nombre de liaisons. Donc, en adoptant l'hypothèse de Polanyi, il s'écoulera un temps minimum entre le moment où la molécule aura reçu l'énergie qui doit la décomposer et le moment où, par interférence, cette énergie s'accumulera sur une liaison, entraînera sa rupture et par suite l'écroulement de l'édifice moléculaire.

Toutes les conditions qui peuvent faciliter, d'après la théorie formulée, la naissance de l'onde explosive par simple inflammation sont donc réunies dans le cas de l'azoture de plomb.

Note annexe

Equations de décomposition adoptées dans le calcul des caractéristiques.



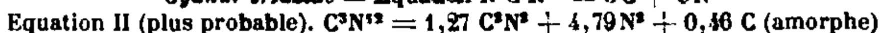
Fulminate de mercure $= (CNO)^2Hg = Hg$ vap. $+ 2\,CO + N^2$



Azoture de plomb $= N^6Pb = Pb$ vap. $+ 3\,N^2$



Cyanur triazide = Equation I. $C^3N^{12} = 3\,C + 6\,N^2$



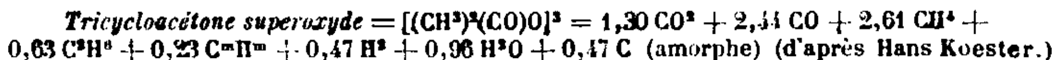
Equation II (plus probable). $C^3N^{12} = 1{,}27\,C^2N^2 + 4{,}79\,N^2 + 0{,}46\,C$ (amorphe)

(d'après Hans Koester, thèse *Technischen Hochschule*, Berlin 1929.)

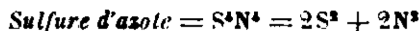


Hexaméthylènetriperoxyde diamine. $= (CH^2)^6N^2O^6 = 0{,}35\,CO^2 + 3{,}88\,CO + 0{,}03\,C^2H^4 +$
$0{,}55\,CH^4 + 2{,}42\,H^2 + 1{,}42\,H^2O + 0{,}49\,NH^3 + 0{,}47\,N^2 + 0{,}58\,CNH + 0{,}58\,C$ **(amorphe)**

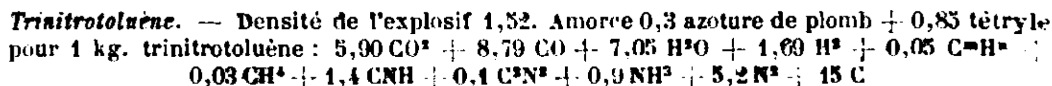
(d'après Hans Koester.)



Tricycloacétone superoxyde $= [(CH^3)^2(CO)O]^3 = 1{,}30\,CO^2 + 2{,}44\,CO + 2{,}61\,CH^4 +$
$0{,}63\,C^2H^6 + 0{,}23\,C^mH^m + 0{,}47\,H^2 + 0{,}96\,H^2O + 0{,}47\,C$ (amorphe) (d'après Hans Koester.)

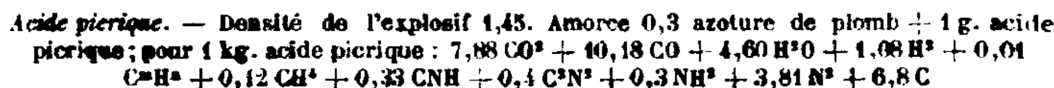


Sulfure d'azote $= S^4N^4 = 2\,S^2 + 2\,N^2$



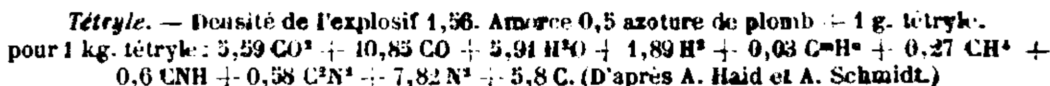
Trinitrotoluène. — Densité de l'explosif 1,52. Amorce 0,3 azoture de plomb + 0,85 tétryle pour 1 kg. trinitrotoluène : $5{,}90\,CO^2 + 8{,}79\,CO + 7{,}05\,H^2O + 1{,}69\,H^2 + 0{,}05\,C^mH^n +$
$0{,}03\,CH^4 + 1{,}4\,CNH + 0{,}1\,C^2N^2 + 0{,}9\,NH^3 + 5{,}2\,N^2 + 15\,C$

(D'après A. Haid et A. Schmidt, *Zf. dges, Su Spreugst W.* Aout et Sept. 1931, pages 253 et 283.)



Acide picrique. — **Densité de l'explosif 1,45.** Amorce 0,3 azoture de plomb + 1 g. acide picrique ; pour 1 kg. acide picrique : $7{,}88\,CO^2 + 10{,}18\,CO + 4{,}60\,H^2O + 1{,}08\,H^2 + 0{,}01$
$C^mH^n + 0{,}12\,CH^4 + 0{,}33\,CNH + 0{,}4\,C^2N^2 + 0{,}3\,NH^3 + 3{,}81\,N^2 + 6{,}8\,C$

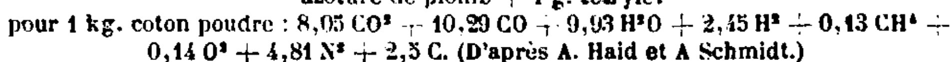
(d'après A. Haid et A. Schmidt.)



Tétryle. — Densité de l'explosif 1,56. Amorce 0,5 azoture de plomb + 1 g. tétryle. pour 1 kg. tétryle : $5{,}59\,CO^2 + 10{,}85\,CO + 5{,}91\,H^2O + 1{,}89\,H^2 + 0{,}03\,C^mH^n + 0{,}27\,CH^4 +$
$0{,}6\,CNH + 0{,}58\,C^2N^2 + 7{,}82\,N^2 + 5{,}8\,C$. (D'après A. Haid et A. Schmidt.)



Coton poudre à 13,3 0/0 *N.* — Densité de l'explosif 1,30. Amorce 0,3 azoture de plomb + 1 g. tétryle.



pour 1 kg. coton poudre : $8{,}05\,CO^2 + 10{,}29\,CO + 9{,}93\,H^2O + 2{,}45\,H^2 + 0{,}13\,CH^4 +$
$0{,}14\,O^2 + 4{,}81\,N^2 + 2{,}5\,C$. (D'après A. Haid et A Schmidt.)

N° 112. — Contribution à l'étude des sols (11° note) : Le cycle de l'aluminium. L'acidité d'échange;

par **J. CLARENS** et **J. LACROIX**.

(20.6.1932.)

Pour éviter des redites inutiles, le lecteur voudra bien parcourir une série de notes qui ont été publiées sous ce même titre général à partir de l'aunée 1926 sous la signature constante J. Clarens. Il constatera certainement, dans les idées qui y sont exposées, une évolution qui se poursuit dans la présente note dans laquelle le mode opératoire, dans ses lignes essentielles, n'a pas été modifié non plus que la désignation des différentes grandeurs et leur mode d'évaluation.

Néanmoins, on a utilisé, pour l'aluminium et les métaux lourds, des modes de dosage exposés en deux notes précédentes (1). De plus, les prises d'essai des sols étudiés ont été portées, sauf indication contraire, à 10 g. On a pu ainsi obtenir dans l'analyse une approximation plus grande rendant possible plus de précision et quelquefois des rectifications dans les idées précédemment émises.

Dans le même esprit de concision, nous exposerons d'emblée les principaux résultats de ce travail et cet exposé servira de sommaire et de conclusion.

L'aluminium existe dans le sol sous trois formes :

1° A l'état de silicate très stable résistant aux actions que nous pouvons avoir à considérer ici, par suite sans intérêt actuel : nous ne nous en occuperons pas;

2° Sous forme d'alumine libre;

3° Sous forme d'aluminium déplaçable.

Entre ces deux dernières formes existent des relations constantes et une sorte de circulation continue. En milieu acide, l'alumine libre se dissout en un complexe colloïdal et une partie se fixe dans le sol sous forme d'aluminium déplaçable. Inversement, en présence de sels neutres en solution concentrée (*n* environ), l'aluminium déplaçable passe à peu près complètement en solution lorsque la concentration en ions H correspond au virage de l'hélianthine de l'orangé au rose. Au-dessus de cette concentration, une partie de l'alumine libre se dissout et l'aluminium en solution a une double origine.

On peut ainsi donner à la quantité dénommée improprement « acidité d'échange » une signification précise (aluminium déplaçable).

I. — *Action des acides sur le sol.*

On ne retiendra que ce qui a trait à l'aluminium. Des prises d'essai de 10 g. d'une terre argileuse non calcaire que nous désignerons par CM sont traitées par des quantités croissantes de ClH$n/10$ (1, 2, 3... cm³), sous un même volume de 50 cm³. Durée de contact 24 heures avec 6 heures d'agitation continue. Après

(1) *Bull. Soc. chim.* (4) 1932, t. 51, p. 667 et p. 668.

filtration, les dosages sont effectués sur 40 cm³ et les résultats rapportés au volume total de 50 cm³.

Dans le tableau suivant, la première colonne donne le nombre de cm³ de ClH $n/10$ employés qui sera aussi le numéro de l'essai considéré; la deuxième colonne, l'acidité libre c'est-à-dire le nombre de cm³ de solution $n/10$ alcaline nécessaire pour faire virer exactement l'hélianthine à l'orangé (chute du rose): la troisième colonne, l'aluminium déterminé par virage au jaune du rouge de méthyle; la quatrième colonne donne les métaux lourds (précipitation par le carbonate de sodium en présence d'alumine); la cinquième colonne la somme aluminium plus métaux lourds.

Cm³ ClH $n/10$ et n° des tubes	Acidité libre	Al (de Cl^3Al)	Métaux lourds	Al + métaux lourds	ClH $n/10$ neutralisé
1	lég¹ alcalin	0	1,00	1,00	1
2	«	0	1,85	1,85	2
3	«	0	3,00	3,00	3
4	«	0,05	4,05	4,10	4
6	0	0,25	5,70	5,95	6
8	0,10	0,55	7,35	7,90	7,90
12	0,45	1,80	9,55	11,35	11,55
16	2,30	2,26	11,10	13,36	13,70
20	4,60	3,15	12,10	15,25	15,40
24	7,10	3,90	12,65	16,55	16,90

On voit que le chlorure d'aluminium n'apparaît dans la solution en quantité appréciable que pour une quantité de ClH $n/10$ voisine de 6 cm³. Jusque là, la totalité de ClH est saturée par les métaux lourds empruntés au sol (identité des chiffres de la première et de la quatrième colonne). Il n'y a donc pas eu encore intervention sensible de l'alumine libre du sol. Après quoi, l'acidité libre augmente régulièrement et aussi la quantité d'aluminium. La somme Al + métaux lourds (5ᵉ colonne) est alors très voisine de la quantité d'acide employé diminuée de l'acidité restée libre (6ᵉ colonne du tableau). Les légères différences s'expliquent par la neutralisation d'une partie de l'acide par une certaine quantité de bases alcalines; ces différences étant presque de l'ordre des erreurs d'expérience ne peuvent évidemment pas servir pour une évaluation suffisamment précise de ces bases alcalines.

Donc, premier résultat, l'alumine libre intervient, et pour une part facile à déterminer, en même temps que les bases du sol, dans la saturation de l'acidité des solutions.

Deuxième résultat : ici nous anticipons un peu sur ce qui va suivre. La détermination de Al déplaçable dans les échantillons de terre préalablement traités par ClH $n/10$, détermination dont le mode opératoire sera fixé plus loin, nous donne les résultats suivants :

Après traitement par	6 cm³	de ClH $n/10$,	10 g.	de terre	renferment	2,2	de Al déplaçable
—	8	—	—	—	—	3,1	—
—	12	—	—	—	—	4,7	—
—	16	—	—	—	—	5,7	—
—	20	—	—	—	—	5,9	—
—	24	—	—	—	—	6,1	—

Il y a donc fixation continue et progressive de l'aluminium dans la terre, cette fixation se faisant évidemment aux dépens de l'alumine libre, le complexe colloïdal $Cl^3Al n (OH)^3Al$ de la solution servant d'intermédiaire entre l'alumine libre et les radicaux siliciques préalablement débarrassés de leurs bases par l'action de l'acide.

L'action continue des acides sur un sol non calcaire se traduira donc par un enrichissement de ce sol en Al déplaçable, et la solidité des silicates obtenus (production en milieu très acide) aura certainement des conséquences sur les aptitudes culturales du sol.

II. — *Action sur un sol non calcaire des acides en présence de sels neutres, ces derniers en solution sensiblement normale*

Nous ne retiendrons encore que ce qui a trait à l'aluminium.

Le sel employé est du chlorure de potassium. Même mode opératoire. On traite des échantillons de terre de 10 g. par 50 cm^3 d'une solution n de ClK renfermant des quantités croissantes de ClH $n/10$. Même terre CM.

Pour éviter l'encombrement on disposera les résultats sur trois lignes correspondant aux trois premières colonnes du tableau ci-dessus. Première ligne : numéro de l'essai et nombre de cm^3 de ClH $n/10$ employés dans l'essai. Deuxième ligne : acidité libre à l'hélianthine. Troisième ligne : aluminium trouvé dans la solution après agitation :

N° de l'essai et cm^3 ClH $n/10$	0	4	6	8	12	14	16	18	26	30	34
Acidité libre	légt alcalin	0	0,5	1,6	4,5	5,9	7,25	8,75	15,6	19,3	23,1
Al	0	1,3	2,15	2,8	3.3	3,5	3,95	4,2	4,4	5,3	5,5

Tant qu'il n'y a pas d'acidité libre dans la solution, la quantité d'aluminium existant dans cette solution croit très rapidement. Elle passe de 0 à 2,15 du tube n° 0 au tube n° 6. Le chlorure de potassium ne dissolvant pas d'alumine libre en quantité appréciable, il est évident que cet aluminium provient de Al déplaçable. Après quoi dans la solution coexistent l'aluminium déplacé et l'aluminium provenant de l'alumine libre dissoute grâce à l'acidité libre.

Conséquence importante : pour obtenir Al déplaçable d'une terre par les sels neutres, il faut se placer dans des conditions telles que la solution finale ait une concentration en ions H correspondant au virage de l'hélianthine précédemment défini (chute du rose). Pour une acidité moindre le déplacement de l'aluminium n'est que partiel; pour une acidité plus grande, la solution renferme aussi de l'aluminium provenant de l'attaque de l'alumine libre.

Ces résultats d'ailleurs ne sont qu'approximatifs. Les réactions qui interviennent ne sont pas des réactions totales; elles aboutissent à des équilibres dépendant de deux facteurs principaux :

insolubilité plus ou moins marquée, dans les conditions d'acidité réalisées, des composés possibles et masses respectives dans la solution des ions antagonistes. Le déplacement d'un ion n'est donc jamais total ; dans la terre traitée par ClK, même en solution normale, subsiste toujours une certaine quantité d'aluminium augmentant avec la proportion de ce métal dans la solution et aussi avec l'acidité de cette dernière, les silicates d'aluminium résistant mieux aux acides que les silicates de potassium. La détermination de l'aluminium restant se fera facilement par un nouveau traitement au ClK *n* dans les conditions précisées ci-dessus.

L'effet des solutions concentrées de sels neutres a donc pour le cycle de l'aluminium des effets inverses de ceux obtenus par les solutions d'acide en présence de petites quantités de sels neutres provenant de l'attaque de la terre.

Voici une vérification directe des considérations précédentes :

1) 10 g. de terre CM sont traités par 18 cm^3 de ClH*n*/10;

2) Le résidu solide de ce traitement est lavé et traité par 50 cm^3 d'une solution normale de ClK. On trouve dans cette solution 5,8 de Al, alors que la quantité de Al déplaçable existant dans la terre avant le traitement par l'acide est environ 2,1. La différence provient de l'alumine libre dissoute par ClH dans le traitement (1), puis fixée sur la terre et devenue de l'aluminium déplaçable ;

3) Le résidu solide du traitement (2) est traité à nouveau par ClK pour être débarrassé du résidu d'aluminium déplaçable subsistant toujours après un premier traitement au chlorure de potassium. On trouve ainsi dans la solution 0,5 d'Al;

4) Le résidu de (3) ainsi vidé de tout l'aluminium déplaçable est traité alors par 20 cm^3 de ClH*n*/10 et 30 cm^3 d'eau. La solution obtenue renferme 3,1 d'Al qui ne peut provenir que de l'alumine libre dont une autre partie a été fixée (I), par l'intermédiaire de la solution acide, à l'état de nouvel Al déplaçable sur la terre vidée en (3).

Ce nouvel aluminium déplaçable, nous le déterminerons par (5) : traitement du résidu solide de (4) par 50 cm^3 de ClK *n* ; la solution obtenue suivant le mode habituel a, à l'hélianthine, une réaction acide faible mais nette, et renferme 2,5 d'Al.

Ceci justifie l'expression « cycle de l'aluminium » employée dans le titre de cette note.

III. — *Acidité d'échange.*

Nous sommes maintenant en mesure de donner une définition de ce que l'on est convenu d'appeler, tort improprement d'ailleurs, acidité d'échange.

Cette quantité se détermine en traitant un certain poids de terre par un certain volume d'une solution *n* de ClK et déterminant l'acidité de cette solution.

Le lecteur qui aura parcouru la note sur le dosage de l'aluminium signalée au début de cet article verra que si le réactif indicateur employé est l'hélianthine, le résultat exprimera l'acidité libre de la solution; si le réactif indicateur est le rouge de méthyle, le résultat donnera l'acidité libre plus l'aluminium de Cl^3Al de la

solution; enfin si le réactif indicateur est la phtaléine on le bleu de bromotbymol, le résultat donnera l'acidité libre pins l'aluminium, plus nne certaine quantité du magnésium de la solution.

Donc, premier point, la signification de l'acidité d'échange dépend du réactif indicateur choisi. Deuxième point, les facteurs qui la composent peuvent être facilement déterminés séparément, et il est illogique de réunir dans une somme unique des termes dont la signification est très différente.

De toute évidence, on doit exclure de cette somme le magnésium qui n'y figure d'ailleurs que pour une faible part et n'a aucune signification en cet endroit.

Restent les deux autres termes. L'effet sur le sol de la solution *n* de ClK est double. Dans le cas de sols neutres, l'hydrolyse des silicates de potassium obtenus étant plus grande que celle des silicates de calcium primitifs, la réaction de la solution obtenue sera notablement alcaline et les effets de déplacement de l'aluminium seront par suite réduits; l'acidité d'échange n'accusera qu'une partie variable, parfois nulle, de l'aluminium déplaçable.

Dans un deuxième cas (terres acides), par suite de la concentration élevée en ions K, il peut y avoir remplacement d'un certain nombre d'H du sol par K; ClH ainsi produit se saturera partiellement par l'alumine libre du sol et à cet aluminium ainsi passé en solution s'ajoutera l'aluminium déplacé grâce à la concentration élevée de ClK dans la solution.

D'un tel résultat global dont les composants sont si divers, on ne peut évidemment déduire aucune conclusion précise. Mais si, par une addition à la solution *n* de ClK d'alcali ou d'acide en quantité facile à déterminer, on arrive à une liqueur faiblement acide à l'hélianthine (chute du rose), l'acidité d'échange déterminée à l'aide du rouge de méthyle aura une signification précise: elle exprimera l'aluminium déplaçable du sol considéré. Et cette condition d'acidité finale faible mais nette est indispensable pour que la quantité ainsi déterminée ait une signification. Si en effet cette liqueur est acide, à Al déplaçable s'ajoute une quantité de Al obtenue à partir de l'alumine libre en rapport avec l'acidité finale. Si la solution est alcaline à l'orangé, tout en restant acide au rouge de méthyle, une fraction seulement impossible à déterminer de l'aluminium déplaçable passe en solution et dans les deux cas la quantité déterminée sous le nom d'acidité d'échange n'a plus de signification.

En tout cas l'expression « acidité d'échange » est aussi incorrecte que possible : la quantité d'H remplacés dans le sol par action de la solution concentrée d'un sel neutre, quantité variable d'ailleurs avec la base du sel neutre, et qui seule méritera la dénomination d'acidité d'échange, se déterminera correctement par des méthodes déjà exposées dans les notes précédentes (détermination de OB avant et après l'action du sel neutre).

Quant à l'aluminium déplaçable dont la détermination est facile, comme on vient de le voir, il ne mérite en rien de figurer dans l'expression « acidité d'échange » et il n'y a aucune raison pour ne pas lui laisser sa vraie dénomination. Le fait que la potasse ne

fait virer au bleu une solution de bromothymol qu'après avoir précipité tout l'aluminium et même un peu du magnésium de la solution n'est pas une raison suffisante pour évaluer l'aluminium sous le nom d'acidité.

De tout ceci résulte la justification des propositions énoncées au début de cette note. Ce n'est pas ici le lieu d'insister sur les conséquences que l'on peut en déduire sur l'action sur le sol des engrais, acides ou sels neutres.

N° 113. — Constitution de la cellulose et de ses dérivés (1). III. Solutions solides et teinture; par Mlle A. DOBRY et M. J. DUCLAUX.

(24.6.1932.)

L'acétate de cellulose se teint dans les solutions aqueuses d'un certain nombre de composés minéraux ayant comme caractère commun d'être solubles dans l'éther et dans l'acétate d'éthyle. Le détail des observations montre qu'il y a sans doute formation d'une solution solide. La cellulose sous diverses formes, et d'autres composés cellulosiques (nitro-, éthyl-, benzyl-celluloses) ne se teignent pas dans les mêmes conditions. La raison doit en être cherchée dans leur nature chimique et dans leur structure. La nature chimique intervient comme dans tous les phénomènes de solubilité. La structure intervient en réglant la diffusion du colorant dans la masse cellulosique : une structure amorphe assurant une perméabilité plus grande qu'une structure cristalline. Il y aurait une certaine correspondance entre l'aptitude à la teinture et la cristallinité : ce qui donnerait un moyen d'étudier celle-ci.

On sait que suivant les substances sur lesquelles on opère, et suivant le mode opératoire, la teinture peut être un phénomène de surface (adsorption) ou un phénomène de masse assimilable à la formation d'une solution solide. En théorie, la distinction entre les deux cas est nettement tranchée : s'il y a adsorption, le colorant ne diffuse pas à l'intérieur de la substance soumise à la teinture, et sa répartition reste indéfiniment superficielle; tandis que s'il se forme une solution solide, la diffusion se produit jusqu'à ce que la répartition du colorant dans la substance soit uniforme. En outre, la fixation purement superficielle est généralement rapide, tandis que le processus de diffusion est très lent; de telle manière que dans le premier cas la couleur *monte* très vite, et très lentement dans le second.

En pratique, pour les corps poreux du moins, la distinction entre les deux cas est souvent difficile. En premier lieu, les notions de surface et d'intérieur perdent leur netteté; puis le processus d'adsorption simple est tellement ralenti par les difficultés de la circulation du liquide dans les pores, qu'il finit par avoir une durée comparable à celle de la diffusion. S'il en est ainsi, on peut encore

(1) J. DUCLAUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1920, t. 27, p. 414; 1921, t. 29, p. 374.

arriver à distinguer les deux phénomènes par comparaison entre des substances de porosité semblable (ou plus généralement de constitution physique semblable) et de nature chimique différente. La distinction étant ainsi faite, on pourra en tirer parti pour expliquer les grandes différences observées dans les propriétés tinctoriales de substances apparemment très voisines les unes des antres, et qui sembleraient au premier abord devoir présenter des propriétés très voisines.

Par exemple pour l'acétate de cellulose, dont les aptitudes à la teinture sont, comme on sait, très différentes de celles des autres composés cellulosiques, il a été montré par Kartaschoff et Farine (2) que les faits s'expliquent au mieux, si l'on admet que le colorant se fixe d'abord à la surface, puis diffuse dans l'intérieur de la fibre, où il tend à prendre une concentration uniforme : ce qui permet de définir, comme dans le cas des solutions ordinaires, un coefficient de partage entre la masse de l'acétate et le bain de teinture. Les mêmes auteurs ont montré par l'étude d'un certain nombre de colorants organiques qu'il y avait un certain parallélisme entre la solubilité de ces colorants dans l'alcool et leur affinité pour l'acétate, de telle manière que la solubilité dans l'alcool pouvait, pour employer leur propre expression « donner un point de comparaison pour déterminer le pouvoir tinctorial dans la soie à l'acétate ».

Quelques essais, faits il y a quelques années par l'un de nous avec l'aide de M. Raymond Pascal, avaient montré que l'acétate de cellulose pouvait être teint par un certain nombre de composés purement minéraux, généralement des complexes, ayant comme propriété caractéristique d'être solubles dans l'éther. C'était un nouveau rapport établi entre l'action tinctoriale et la solubilité, et un nouvel argument en faveur de la formation de solutions solides, dans un cas tout à fait nouveau. Les premiers résultats étant insuffisants, nous avons repris cette étude en l'étendant à d'autres composés cellulosiques. En plus de l'éther, nous avons employé comme solvant des colorants l'acétate d'éthyle. Le premier porte, comme la cellulose, un oxygène entre deux carbones, tandis que le second porte, comme l'acétate de cellulose, le groupement fonctionnel ester; ainsi tous deux peuvent servir de termes de comparaison, car s'il y a des relations de solubilité à mettre en évidence, il est logique de comparer à l'acétate de cellulose des solvants liquides plus simples portant les mêmes groupes fonctionnels et s'en rapprochant par suite autant que possible au point de vue chimique.

Les composés cellulosiques que nous avons étudiés sont les suivants :

Diacétate de cellnlose (soluble dans l'acétone, produit industriel);
Triacétate de cellulose (primaire, soluble dans le chloroforme);
Coton;
Cellophane (cellulose régénérée du xanthogénate);
Trinitrocellulose (environ 13 0/0 d'azote);
Dinitrocellulose (11,5 0/0 d'azote);
Ethylcellulose (produit industriel);

(2) Kartaschoff et Farine, *Helv. Chim. Acta*, 1928, t. 11, p. 813.

Benzylcellulose (produit industriel).

Etant donné le but de la recherche, il était indifférent que les substances dont nous devions étudier la fixation sur ces matières fussent colorées ou non; l'interprétation des résultats restait la même. Pour plus de facilité, nous nous sommes bornés à des composés colorés, de manière que l'aptitude à la teinture pût être jugée par le simple aspect des échantillons. Ceux-ci étaient (sauf dans le cas du coton) des lames minces (de 0,015 à 0,07 mm.) obtenues par coulage sur verre; ils étaient placés pendant quelques heures dans la solution étudiée, puis lavés rapidement à l'eau, pour ne pas risquer de confondre une teinture véritable avec un simple phénomène d'imbibition (cette précaution est particulièrement utile avec la cellophane). Dans quelques cas particulièrement intéressants, nous avons mesuré au colorimètre l'intensité de la coloration, pour avoir une valeur approchée du coefficient de partage du colorant entre la solution et la membrane. Nous n'avons pas cherché à avoir des valeurs exactes de ces coefficients, car la plupart des colorants que nous avons employés sont iustables, et une fraction appréciable est détruite pendant le temps nécessaire à la teinture. Celle-ci est en effet toujours lente.

Sulfocyanate ferrique. — Nous désignons par ce nom le composé rouge bien connu qui se forme par réaction d'un sel ferrique sur un sulfocyanate. On sait que suivant son mode de préparation ce composé (qui n'est pas réellement un sulfocyanate ferrique) est plus ou moins soluble dans l'éther; dans les conditions de nos expériences il était très soluble dans ce milieu, ainsi que dans l'acétate d'éthyle, et la solution aqueuse agitée avec ces solvants était presque décolorée. Ses propriétés tinctoriales sont les suivantes :

Teint	Ne teint pas
Diacétate de cellulose	Dinitrocellulose
Ethylcellulose	Trinitrocellulose
Cellophane	Benzylcellulose
Triacétate de cellulose	Coton

D'une façon générale les affinités de ce composé sont moyennes : la concentration dans la feuille de diacétate est seulement 2 à 6 fois celle du bain. Elle est encore moindre dans le triacétate.

Sulfocyanate de cobalt. — Composé bleu se formant par l'action d'un sel cobaltique sur un sulfocyanate. Ce corps n'a pas les mêmes propriétés suivant qu'on le prépare à partir du sulfocyanate de calcium ou du sulfocyanate d'ammonium. Suivant les conditions de sa préparation, il est plus ou moins soluble dans l'éther et dans l'acétate d'éthyle. Il semble former avec l'éther un complexe peu soluble à la fois dans l'eau et dans l'éther.

Ses propriétés tinctoriales sont les mêmes que celles du composé ferrique, mais, en raison de la très faible stabilité du complexe bleu qui se détruit par simple dilution, des mesures sont impossibles. Il faut remarquer que la coloratiou bleue sur diacétate est assez stable, car des échantillons gardés à l'obscurité ont encore une coloration assez vive après deux ans.

Sulfocyanate molybdique. — Complexe rouge résultant de l'action en milieu acide d'un sulfocyanate sur le molybdate de sodium en solution assez concentrée. Soluble dans l'éther, et très soluble dans l'acétate d'éthyle.

Ce composé teint le diacétate, mais ici encore la décomposition rapide du colorant surtout en solution étendue empêche de faire des mesures.

Bromure d'or brun. — Soluble dans l'éther et dans l'acétate d'éthyle qui l'enlève en grande partie à sa solution aqueuse.

Teint	Ne teint pas
Diacétate	Coton
Triacétate	Cellophane
Ethylcelluiose	Benzylcellulose
	Dinitrocellulose
	Trinitrocellulose

L'affinité pour le diacétate est assez grande, la concentration y étant 12 fois plus grande que dans le bain. Elle est moindre pour le triacétate (6 fois) et plus grande pour l'éthylcellulose (35 fois). Le *chlorure d'or* teint également le diacétate, mais faiblement.

Chlorure ferrique. — Soluble dans l'éther et très soluble dans l'acétate d'éthyle. Le diacétate de cellulose en absorbe une faible quantité en restant incolore. L'interprétation de ce résultat est difficile en raison de l'hydrolyse du sel, en solution étendue. La seule partie absorbable est la partie non hydrolysée, qui est à peu près incolore; la partie hydrolysée est sans doute condensée en molécules complexes trop grosses pour pouvoir diffuser dans la pellicule d'acétate.

Acide phosphomolybdique. — Soluble dans l'acétate d'éthyle. Avec l'éther en présence d'eau il se forme trois couches, par suite de l'existence d'un complexe éthéré (3). L'acide phosphomolybdique teint le diacétate, mais faiblement. La grosseur de la molécule (qui contient 62 atomes d'après Rosenheim) est un obstacle évident à la diffusion dans des membranes de texture assez compacte.

Nitrososulfure de fer ou sel de Roussin. — Ce complexe, préparé par le procédé de Marie et Marquis (4), a pour formule $(Fe^4(NO)^7 . S^3K$. Il est extrêmement soluble dans l'éther, qui décolore la solution aqueuse, et très soluble aussi dans l'acétate d'éthyle.

Teint	Ne teint pas
Diacétate	Cellophane
Ethylcellulose	Dinitrocellulose
Benzylcellulose	Coton

L'affinité pour le diacétate est très forte (5), la concentration dans

(3) PARMENTIER, *C. R.*, 1887, t. **104**, p. 686.
(4) MARIE et MARQUIS, *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 137.
(5) Les affinités tinctoriales de ce corps sont exceptionnelles, pour un composé purement minéral. Il se fixe notamment sur la laine (SPETEBROOT, *Traité de teinture moderne*).

la membrane peut atteindre 1000 fois celle du bain. La teinture est solide au lavage. Ici encore les solutions, surtout étendues, sont peu stables et la mesure exacte du coefficient de partage est impossible. Mais les variations de ce coefficient avec la concentration ne sont pas grandes : les apparences sont donc en première approximation celles d'un partage par solubilité.

Conclusions. — On voit que tous les composés que nous avons étudiés, solubles dans l'éther et dans l'acétate d'éthyle, se fixent sur le diacétate de cellulose.

Bien que cette constatation soit entièrement d'accord avec l'hypothèse qui attribue la teinture de l'acétate à la formation d'une solution solide, elle ne suffit pas à en donner la preuve. Celle-ci ne pourrait résulter que de la mesure exacte des coefficients de partage, mesure que l'instabilité des corps étudiés a rendue impossible.

Cependant l'hypothèse de la solution solide est celle qui rend le mieux compte des faits que nous avons constatés, de même qu'elle explique les résultats obtenus par Kartaschoff et Farine. En effet, nous voyons que les colorants solubles dans l'éther et l'acétate d'éthyle se fixent sur le diacétate et l'éthylcellulose qui portent des groupes fonctionnels identiques à ceux de ces solvants. Il y a tout lieu de supposer qu'ils y seraient solubles, au sens ordinaire du mot, si ces corps étaient liquides.

Pour la benzylcellulose, il intervient une complication due à la présence des groupes phényle, qui changent les relations de solubilité. En effet, aucun des colorants que nous avions étudiés n'est soluble dans l'anisol C^6H^5-O-CH^3, à l'exception du nitrososulfure de fer. Or, ce dernier seul, teint la benzylcellulose. La concordance entre la solubilité et le pouvoir tinctorial se retrouve donc ici jusque dans le détail.

Dans la cellophane et le coton, il n'y a plus ni groupe ester ni groupe éther mixte; corrélativement, l'aptitude à la teinture a complètement ou presque complètement disparu. Tous deux ne se colorent que dans le nitrososulfure, et la teinture est faible et peu solide, disparaissant presque complètement par un lavage rapide. Il semble qu'il y ait plutôt adsorption superficielle que pénétration profonde, au moins dans la cellophane. En effet, celle-ci est, de tous les dérivés cellulosiques que nous avons étudiés, celui qui a la structure la plus poreuse et pour lequel les phénomènes de surface sont, par suite, les plus importants. Dans une même solution de nitrososulfure, la cellophane ou la soie viscose se colorent bien plus vite que la soie d'acétate, mais la coloration disparaît tout aussi vite par lavage, tandis que celle de l'acétate, plus lente, est solide. Tout se passe comme si la première était limitée à la surface (adsorption) et comme si l'autre, au contraire, partait de la surface pour progresser lentement dans l'intérieur (solution solide).

Les dinitro- et trinitro-celluloses ne se teignent par aucun des colorants étudiés. Il peut se faire que cette différence avec le diacétate soit due à la différence des fonctions chimiques; mais il peut se faire aussi qu'elle tienne à une question de structure. L'acétate de cellulose a en effet une structure cristalline moins nette que le

nitrate, et même il est souvent tout à fait amorphe. On comprend très bien que la formation d'une solution solide, qui exige un processus de diffusion, soit plus difficile dans un réseau cristallin que dans une masse amorphe.

Pour voir si cette explication pouvait être retenue, nous avons essayé l'action tinctoriale du nitrososulfure de fer et des sulfocyanates de fer et de cobalt, sur l'acétate de cellobiose et les autres produits résultant de l'hydrolyse de l'acétate de cellulose.

L'octoacétate de cellobiose, recristallisé dans une solution alcoolique de ces colorants, ne prend aucune coloration; il semble donc bien qu'ils ne puissent pas s'introduire dans la maille cristalline. Au contraire les acétates amorphes de cellodextrines se colorent, ainsi que les acétates microcristallins correspondant probablement au cellotétrose et aux autres polymères plus condensés. Ceci semble bien montrer que la composition chimique n'est que l'un des éléments du problème, et que la structure plus ou moins cristalline des produits cellulosiques intervient. D'ailleurs on sait que l'étirement des fils ou lames de ces produits en modifie les affinités superficielles vis-à-vis des teintures ordinaires. Les faits que nous apportons tendent à montrer que la structure intervient de même pour les colorations de masse, et que par suite l'étude de ces colorations est, de manière générale, un nouveau moyen d'étudier la structure des composés cellulosiques; moyen qui devrait être associé à l'emploi des rayons X et à celui, malheureusement bien négligé, du microscope polarisant.

A titre accessoire, un des résultats de notre travail, résultat d'ordre pratique, est de montrer par l'exemple du nitrososulfure de fer que l'on peut trouver, parmi les corps purement minéraux, des colorants aussi propres que les colorants organiques à la teinture de l'acétate de cellulose, et probablement aussi des autres composés cellulosiques. Pour les reconnaître rapidement (dans le cas de l'acétate du moins) il suffit d'étudier leur solubilité dans les solvants simples portant les mêmes groupes fonctionnels que cet acétate, par exemple l'éther et l'acétate d'éthyle.

(Collège de France, Laboratoire de Biologie générale).

N° 114. — Fixation d'oxhydryles sur l'éthylallène; par M. Marcel BOUIS.

(25.6.1932.)

La fixation d'oxhydryles sur les carbures alléniques n'a pas été tentée jusqu'ici. Ayant fait un essai dans ce sens en opérant sur l'éthylallène $C^2H^5.CH{=}C{=}CH^2$, j'indique ci-après les résultats obtenus.

Le réactif employé est une solution aqueuse de chlorate d'argent à 10 0/0 environ, additionnée de 0,15 0/0 d'acide osmique agissant comme catalyseur. On sait qu'un tel mélange est capable de fixer des oxhydryles sur les doubles liaisons avec plus de douceur que ne le fait habituellement le permanganate. Le carbure est agité à froid pendant plusieurs heures avec une quantité de ce réactif cor-

respondant en principe à la fixation de quatre oxhydryles, les progrès de la réaction étant mis en évidence par l'augmentation de la quantité du chlorure d'argent formé et par la diminution corrélative de la couche insoluble d'éthylallène. Pendant ce temps, il se dégage une certaine quantité de gaz carbonique, résultant d'une oxydation totale d'une fraction du carbure traité. La réaction terminée, les produits formés sont extraits à l'éther et rectifiés sous pression réduite. On obtient ainsi deux fractions : la première, de beaucoup la plus abondante, distille vers 52° sous 11 mm. et résulte de la fixation de deux oxhydryles ; la seconde, très réduite, distillant vers 92-95° sous 11 mm., doit résulter de la fixation, de quatre oxhydryles, ce qui devrait conduire à une dioxycétone, mais elle n'a pu être étudiée, en raison de sa très faible quantité et de son altérabilité.

Le produit principal de la réaction, constitué par la première fraction, n'est autre que l'oxycétone α de formule $C^2H^5.CHOH.CO.CH^3$ (pentanol-3-one-2).

Le point d'ébullition observé est d'accord avec celui de ce composé (77° sous 35 mm.), mais la quantité obtenue ne permettant pas une purification suffisante pour une identification sûre au moyen des constantes physiques, le produit a été traité par la phénylhydrazine en excès, en solution acétique et à chaud. Il s'est ainsi formé une osazone fondant à 167°. Or, suivant Pechmann et Dahl (1), la pentanolone ci-dessus, traitée dans ces conditions, donne une osazone fondant à 166-167°. L'identité des deux composés est donc bien établie.

L'obtention de l'alcool-cétone $C^2H^5.CHOH.CO.CH^3$ à partir du carbure $C^2H^5.CH{=}C{=}CH^2$ s'explique fort bien en admettant la fixation de deux oxhydryles sur la double liaison située en 2-3, puis l'isomérisation immédiate du composé énolique qui se forme tout d'abord :



$$C^2H^5.CH{=}C{=}CH^2 + 2(OH) \rightarrow C^2H^5.CHOH.C(OH){=}CH^2 \rightarrow C^2H^5.CHOH\ CO.CH^3$$

On s'explique ainsi que le produit principal de la réaction résulte de la fixation de deux oxhydryles seulement. On peut remarquer également que, des deux doubles liaisons du carbure, c'est celle située en 2-3 qui tend à se saturer la première, puisqu'une seule osazone a été obtenue.

Ce résultat étant certainement susceptible d'être étendu au moins aux homologues immédiats, on peut voir là un mode de formation des alcools-cétones de formule $R.CHOH.CO.CH^3$ (acyloïnes mixtes) à partir des carbures alléniques $R.CH{=}C{=}CH^2$.

On peut rapprocher de ce qui précède le fait suivant que j'ai observé également, mais dont l'interprétation ne peut être donnée de façon certaine : en traitant par la phénylhydrazine le mélange complexe résultant de l'action de l'acide perbenzoïque sur l'éthylallène, on obtient une certaine quantité d'une osazone fondant à 167°, identique à celle dont il a été question plus haut.

(Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure.)

(1) *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 2426.

N° 115. — Nouvelle règle de chromatabilité concernant les colorants azoïques dérivés des hydroxy-quinoléines (ou quinoléinols) et règle additive relative aux colorants azoïques en général; par **MM. Charles COURTOT** et **Henry HARTMAN.**

(27.6.1932.)

Nous envisagerons successivement : les 8-, 7-, 6-, 5- et 3-hydroxyquinoléines et leurs colorants azoïques, ainsi que les 4- et 2-hydroxyquinoléines. [La molécule de quinoléine se numérote à partir de l'N.]

D'autre part nous montrerons que ni le 2- ni le 4-quinoléinol ne sont susceptibles de copuler avec les composés azoïques, et qu'avec les sept hydroxyquinoléines, il n'y a que cinq séries de colorants possibles.

Dans chaque série nous avons effectué des teintures sur laine avec les colorants obtenus et étudié systématiquement la chromatabilité de ces matières colorantes.

Avant d'aborder la question de la chromatabilité due au noyau quinoléinique, nous rappellerons brièvement quelles sont les causes de chromatabilité des colorants azoïques telles que les chimistes coloristes les admettent à présent.

Kostanecki et Liebermann se sont les premiers occupés de cette question en 1885 (1). Ils avaient remarqué que parmi les dihydroxy et trihydroxy anthraquinones certaines teignaient la laine mordancée en alumine ou en fer, tandis que d'autres restaient sans action efficace sur cette fibre. Après avoir établi la constitution des hydroxy anthraquinones mises en œuvre ils arrivèrent à la conclusion suivante :

1. — *Les hydroxy-anthraquinones possédant deux hydroxyles en ortho l'un par rapport à l'autre tirent sur laine mordancée en oxydes métalliques.*

Continuant leurs recherches ils mirent en évidence qu'il n'était point nécessaire qu'un colorant montât sur toutes les fibres mordancées aux divers oxydes métalliques, employés généralement, pour être classé dans la famille des colorants à mordants, et que l'on pouvait au contraire fort bien concevoir un colorant ayant une affinité plus marquée pour un oxyde déterminé. Ils généralisèrent ensuite leur première règle et démontrèrent que l'on pouvait *l'appliquer à tous les colorants phénoliques* (exemple la nitro-pyrocatéchine) (2). Ils montrèrent enfin que le groupement NOH placé en ortho d'un autre groupement NOH ou OH conférait aussi aux colorants qui possédaient une telle constitution le pouvoir de teindre sur mordants (3).

(1) Kostanecki et Liebermann, *D. ch. G*, 1885, t. 18, p. 2138.

(2) Kostanecki et Liebermann, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 3149.

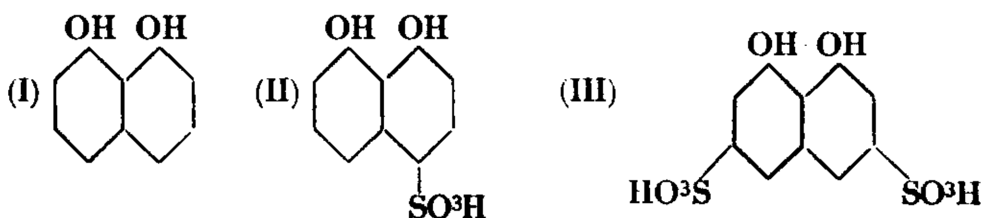
(3) Noelting dans un article publié au *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1910, p. 291, mentionne que dans la série anthraquinonique les groupements hydroxyle et amino en ortho conduisent à des colorants chromatables. Quelquefois même, en ayant le groupe NH^2 en para de l'hydroxyle, on peut constater une certaine chromatabilité, cependant moins nette que dans le cas précité. Ces colorants tirent aussi sur la plupart des mordants.

D'après Nietzki (4) *il se forme une véritable combinaison entre le colorant et l'oxyde mis en jeu ce qui donne naissance à une laque.* Le colorant ainsi transformé acquiert une solidité beaucoup plus grande, en particulier envers les acides ou alcalis dilués, envers les lessives de savon chaudes et vis-à-vis de la lumière solaire. D'autre part ce traitement avive et approfondit la plupart du temps la teinte initiale.

Il démontre ensuite que toutes les combinaisons de l'acide salicylique avec des composés diazoïques conduisent à des colorants à mordants (plus ou moins actifs) et spécialement à des colorants chromatables. Il étudia ensuite l'acide 1-hydroxy-naphtalène-2-carbonique à constitution analogue et trouva que cet acide possédait des propriétés semblables. Ces colorants présentent une solidité remarquable envers le chlore ou les agents oxydants. (Nietzki effectuait ses teintures sur laine chromée préalablement.)

2. — Il conclut donc que *les colorants azoïques ayant dans leur constitution un groupe OH et un autre groupe COOH en ortho l'un par rapport à l'autre sont des colorants à mordants, chromatables en particulier.*

Erdmann en 1888 (5) fut le promoteur d'une nouvelle série de colorants à mordants. En effet, lorsqu'il eut préparé le dihydroxy-naphtalène-1.8 il constata que ce produit changeait très nettement de couleur quand on le traitait par une solution de bichromate de potassium. Witt (6) puis la B. A. F. S. (7) reprirent la question en 1889 et préparèrent des colorants azoïques ayant pour base cet dihydroxy-naphtalène. Ces colorants présentaient des propriétés de solidité intéressantes et tiraient sur laine mordancée au chrome en passant du rouge au noir.



La firme Friedr. Bayer prit en 1890 un brevet pour les colorants azoïques dérivés de l'acide monosulfoné du dihydroxy-naphtalène-1.8 (8). Elle prépara en particulier des colorants azoïques issus de l'aniline, de la toluidine, de la xylidine, de la cumidine, de l'anisidine, etc. Ces colorants tiraient fort bien sur laine mordancée à l'alun et chlorure d'étain. Le colorant à base de toluidine teignait la laine mordancée au fluorure de chrome en bleu noir. (Azofuchsine B.)

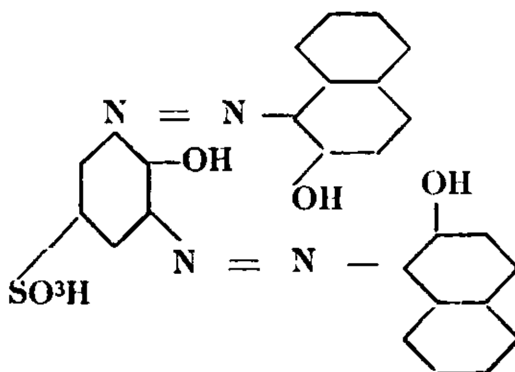
(4) Nietzki, *Lehne's Färberzeitung*, 1889-1890, t. 1, p. 8 et 25.
(5) Erdmann, *Ann. der Chem.*, 1888, t. 247, p. 356.
(6) Witt, Brevet allemand n° 49979, *Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*, t. 2, p. 333. (Nous désignerons par la suite cet ouvrage simplement par le nom de son auteur.)
(7) B. A. F. S., Brevet allemand n° 51559, *Friedländer*, t. 2, p. 355.
(8) Friedr. Bayer, Brevet allemand n° 54116, *Friedländer*, t. 2, p. 315.

L'année suivante la maison Meister Lucius constatait que le 1.8-dihydroxy-3.6-disulfo-naphtalène combiné avec des corps diazoïques divers donnait dans chaque cas des laques très solides et particulièrement belles sur des laines mordancées au bichromate de potassium ou au sulfate de cuivre (9). La teinte initiale rougeâtre en général passait au bleu plus ou moins intense lors du chromage et acquérait ainsi une solidité considérable envers les différents agents chimiques ainsi que vis-à-vis de la lumière solaire. Elle donna à cette acide le nom d'acide « chromotropique » en raison de son aptitude particulière à former des laques de chrome et prépara une quantité de colorants azoïques ayant pour base cet acide (10).

On constate donc que les colorants azoïques dérivés de cet acide chromotropique (III) du 1.8-dihydroxy-naphtalène (I) ou bien du dérivé mono-sulfoné de ce dernier (II) sont à mordants et en particulier chromatables. La troisième règle peut donc s'énoncer ainsi :

3. — *La chromatabilité est apportée dans le noyau naphtalénique par deux groupements hydroxyles en péri (un et huit).*

En 1901 la B. A. F. S. prépara le colorant suivant, par copulation du tétrazo de la métaphénylène-diamine-chloro-sulfonée avec le β-naphtol (11) :



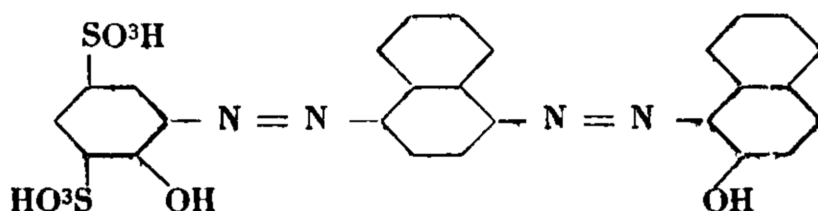
On constate que ce colorant passe du violet au noir bleuté lors du chromage. Plusieurs colorants azoïques à constitution similaire furent préparés par la suite, en particulier par MM. Noelting et Battegay (12), et toujours on constata une chromatabilité très nette.

4. — *Cette chromatabilité est due à ce que en ortho de la liaison azoïque et, de part et d'autre, se trouve un groupement hydroxyle.*

Il suffit donc de prévoir une fonction phénol à côté de la fonction à diazoter et d'avoir un groupement OH en ortho de la position de copulation. Le groupement hydroxyle dans la molécule à diazoter peut d'ailleurs être créé au moment même de la copulation ou par la suite (en passant par exemple d'un groupement initial SO^3H, NO^2, Br ou Cl en ortho de la fonction diazoïque, au groupement OH, ainsi que l'ont fait à maintes reprises MM. Noelting et Battegay).

(9) Meister-Lucius, Brevet allemand n° 69095, *Friedländer*, t. 3, p. 588.
(10) Meister-Lucius, Brevet allemand, n° 75738, *Friedländer*, t. 4, p. 742.
(11) B. A. F. S., Brevet allemand n° 150373, *Friedländer*, t. 7, p. 383.
(12) Noelting et Battegay, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 79.

On peut rencontrer exceptionnellement des colorants disazoïques où les deux oxhydriles ne sont pas en ortho de la même liaison azoïque, et qui pourtant sont chromatables. Ainsi par exemple l'ériochrome bleu noir G. de Geigy-Richard :



Voici donc les quatre règles admises à l'heure actuelle par les chimistes en ce qui concerne les propriétés qu'ont certains colorants de tirer sur mordants et qui régissent en particulier le phénomène de chromatabilité.

On tenta par la suite de former la laque du colorant en dehors de la teinture, c'est-à-dire d'isoler la combinaison interne colorant + oxyde métallique.

La B. A. F. S. (13) prépara ainsi tout d'abord en 1912 des laques de chrome avec plusieurs hydroxy-anthraquinones mono et disulfonées. Le brevet insiste sur le fait qu'il se forme une véritable combinaison interne (avec les sels d'oxydes de chrome) qui diffère totalement d'une simple neutralisation de l'acide mis en œuvre. On emploie pour ce faire du fluorure de chrome en solution aqueuse. Par ébullition de l'hexahydroxyanthraquinone-disulfonate de sodium, par exemple, avec cette solution on perçoit tout d'abord un changement de teinte très net (rouge au bleu). Lorsque la nuance reste sensiblement la même on peut admettre que la réaction est terminée. La combinaison ainsi formée est très soluble dans l'eau, mais peut être reprécipitée sous forme d'une poudre grise bleutée, par addition d'alcool, après concentration des eaux-mères.

L'intérêt de cette découverte réside en ce que l'on a un produit bien cristallisé, stable et très soluble dans l'eau, et que d'autre part la teinture avec le colorant à mordant peut se faire en un seul bain, comme dans le cas d'un colorant acide. Au surplus l'échantillonage est considérablement facilité et la laine ne risque pas d'être abîmée par le bichromate de potassium.

La même année (14) la B. A. F. S. constata que des combinaisons métalliques analogues (Cr) pouvaient être obtenues en faisant subir le traitement précité aux colorants azoïques chromatables dérivés des orthoaminophénols, orthoaminonaphtols ou acide anthranilique ainsi qu'à ceux de l'acide salicylique.

Trois ans plus tard la Gesellschaft für chemischen Industrie à Bâle constatait qu'il était possible de préparer des laques de chrome en utilisant des chromites alcalins. Le rendement est plus

(13) B. A. F. S., Brevet allemand n° 250505, *Friedländer*, t. 11, p. 1199; et n° 282647, *Ibid.*, t. 11, p. 1202.

(14) B. A. F. S., Brevet allemand n° 282987, *Friedländer*, t. 11, p. 1201.

élevé. (Chauffage du colorant azoïque contenant des groupements chromatables avec $Cr(OH)^3$ en solution sodique à 70° puis 110° (15)).

Dans un pli cacheté déposé en 1920 (16) Noelting démontre que l'acide chromotropique lui-même donne une laque avec les oxydes de chrome et isole ces combinaisons complexes en utilisant du fluorure ou du formiate de chrome. L'acide H (OH et NH^2 en péri, SO^3H en 3 et 6), donne aussi de tels complexes.

En 1921, Haugwitz publiait les découvertes qu'il avait faites en 1915, concernant une chromatabilité nouvelle pour les colorants azoïques dérivés de la 8-hydroxy-quinoléine (17). Nous en reparlerons plus amplement par la suite.

La même année la Gesellsch. für ch. I. démontrait que l'hydroxyde $Cr(OH)^3$ ou les hydrates d'oxyde de chrome comme $Cr^2(OH)^6$, $4\,H^2O$; $Cr^2O(OH)^4$ et $Cr^2O^2(OH)^2$ convenaient parfaitement pour la fabrication des laques, surtout quand on les utilise sous forme colloïdale ou fraîchement précipités (18).

D'autre part dans un brevet pris par cette société (19) on constate qu'il n'est pas absolument nécessaire que la molécule du colorant azoïque chromatable mis en œuvre possède un groupement sulfoné.

En effet, des essais de formation de laque avec le diazo du 4-nitro-2-amino-1-hydroxy-benzène copulé avec l'acide benzoyl-acétique orthocarboxylé (et d'antres corps similaires) ont parfaitement réussi.

Cette même firme tenta par la suite de préparer des laques en utilisant tout simplement du chromate de potassium (20). Cela réassit dans la plupart des cas. On peut activer la réaction par addition de sel de Mg ou bien par introduction de sulfite lorsque les colorants risquent d'être décomposés.

En 1922 un brevet pris par cette maison mentionne la découverte d'une nouvelle série de colorants chromatables, issus du 1-hydroxy-8-chloro-napbtalène copulé avec le 1-amino-2-hydroxy-4-sulfo-naphtalène (ou ses dérivés). On obtient des nuances passant du rouge violacé au gris bleuté (21).

Les laques de colorants azoïques + oxydes métalliques (au chrome) mis dans le commerce par la Société pour l'Industrie chimique de Bâle furent appelés colorants « Néolanes ».

Les colorants à laque de cuivre (« Lanasols ») furent également préparés, mais ils ne semblent pas avoir des propriétés anssi intéressantes que les colorants Néolanes.

(15) Gesellschaft für Chemischem Industrie, Brevets allemands n°s 338086 et 43123, *Friedländer*, t. 13, p. 511 et 513.

(16) Noelting, *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1929, t. 95, p. 217.

(17) Haugwitz, Brevet allemand n° 355534, *Friedländer*, t. 14, p. 978.

(18) Gesellsch. für ch. I., Brevet allemand n° 349023, *Frienländer*, t. 14, p. 981.

(19) Gesellsch. für ch. I., Brevet allemand n° 351648, *Friedländer*, t. 14, p. 983.

(20) Gesellsch. für ch. I., Brevet allemand n° 350319, *Friedländer*, t. 14, p. 984.

(21) Gesellsch. für ch. I., Brevet allemand n° 374041, *Friedländer*, t. 14, p. 987.

Dans un brevet pris en 1927 (22) par la Société susnommée on mentionne que le 3-amino-naphtalène-1.8-dicarboxylé fut diazoté et ensuite copulé avec différents composés, — il peut lui-même aussi, servir de copulant. — Dans tous les cas on arrive à des colorants chromatables. Ce sont les deux groupements COOH en péri qui apportent ici cette propriété.

La Gesell. für ch. I. découvrait d'autre part que l'on pouvait préparer des laques de chrome en utilisant des chromi-chromates. Cette méthode donne des résultats satisfaisants, particulièrement dans certains cas de colorants azoïques qui ne conduisent pas aux laques par la méthode habituelle (23).

En 1929, cette même firme prit un brevet (24) pour une nouvelle préparation de laques contenant à la fois du Cr et du S. Le procédé consiste à introduire du sulfure de sodium et du soufre au moment de la fabrication de la laque, ou bien de l'y ajouter ensuite. Ces laques permettent d'obtenir des teintes foncées et très solides.

Tout récemment enfin elle prépara des laques de Ba, Sr, et Ca qui sont particulièrement solides (25).

Il résulte de ce que nous venons de dire que les propriétés qu'a un colorant de tirer sur mordants (en particulier sa chromatabilité) dépendent essentiellement de la constitution de ce colorant. Les quatre règles actuellement admises précisent quelles sont — à quelques exceptions près — la nature et la constitution de ces matières colorantes.

Si nous connaissons les conditions structurales de ces phénomènes, nous sommes, à l'heure actuelle, beaucoup moins avancés en ce qui concerne la réaction intime qui intervient lors de la formation d'une laque.

Les premiers chimistes qui s'occupèrent de cette question pensaient qu'il y avait oxydation du colorant (26). Nietzki, un des premiers, chroma la laine préalablement à la teinture. Haugwitz et d'autres employèrent aussi ce procédé. On supprime ainsi la possibilité d'oxydation du colorant et discrimine d'une façon certaine s'il y a ou non chromatabilité. Dès lors deux hypothèses sont à envisager : *Combinaison chimique ou adsorption.*

A vrai dire dans les réactions chimiques de cette sorte on ne peut jamais déterminer exactement si le phénomène est unilatéral. C'est la résultante des deux phénomènes que l'on constate expérimentalement, souvent accompagnés de la possibilité d'une solution solide.

(22) Gesellsch. für ch. I., Brevet allemand n° 452014, *Friedländer*, t. **16**, p. 941.
(23) Gesellsch. für ch. I, Brevet allemand n° 480225, *Friedländer*, t. **16**, p. 955.
(24) Gesellsch. für ch. I, Brevet allemand n° 484189, *Friedländer*, **16**, p. 958.
(25) Gesellsch. für ch. I., Brevet allemand, *C. R.*, 1932, t. **103**, p. 1582.
(26) Brevet allemand n° 87003, *Friedländer*, 1892, t. **4**, p. 1024. — Brevet allemand n° 151042, *Friedländer*, 1903, t. **7**, p. 710.

Wilhelm Biltz (27) dans un article sur la formation des laques admet l'adsorption, après avoir fait des essais sur les colorants anthraquinoniques. En effet il constata que l'oxyde de fer adsorbe beaucoup plus de colorant lorsqu'on l'utilise sous forme colloïdale. D'autre part il n'a pu isoler une combinaison que dans un seul cas : 3 molécules alizarine + une molécule Fe^2O^3. Comme les quantités entrées en jeu ne correspondent pas à des rapports de poids moléculaires bien nets, il conclut à l'adsorption du colorant par l'oxyde métallique.

Werner en 1908 (28) apportait une notion nouvelle et expliquait la formation de ces laques par la naissance d'un complexe interne soudé en quelque sorte au squelette du colorant par un noyau en général pentagonal ou hexagonal.

Lieberman (29) objecte à cette théorie qu'il y a des colorants anthraquinoniques donnant des laques avec tous les oxydes (il les appelle colorants à mordants du premier degré) tandis que d'autres ne tirent que sur certains mordants (colorants à mordants du second degré). Or, d'après Liebermann, la théorie de Werner ne permettrait pas de prévoir ces affinités.

Ces deux phénomènes, adsorption ou complexe, se différencient cependant très nettement. Le phénomène d'adsorption est toujours réversible tandis que le complexe est irréversible. Le complexe formé a, suivant les cas, une solidité plus ou moins grande, mais la plupart du temps les ions entrés dans le groupement complexe ne sont plus décelables aux réactifs ordinaires.

(On connait cependant des cas de complexes peu solides, ainsi le ferrocyanure de potassium où le groupement $(CN)^6$ est masqué à l'acide chlorhydrique, par exemple, mais est mis en liberté par l'acide sulfurique.)

Nous écartons le cas de combinaison simple, facile à reconnaître. Le colorant est en effet chargé négativement. Il peut s'associer au chrome ou à un autre métal jouant le rôle de cation, mais là le Cr n'est pas dissimulé à ses réactifs. (Exemple : la combinaison que nous avons mentionnée plus haut, 3 mol. alizarine + 1 mol. Fe^2O^3 qui a été isolée par Biltz. Autre exemple : le rongeage des laques de colorants anthraquinoniques qui s'effectue au moyen des réactifs habituels des métaux.)

Or, dans le cas de laques de colorants préparées hors teinture, les ions Cr ne sont pas décelables. O. Hoffmann avait un des premiers entrevu ce fait quand il eut préparé des laques de fer (ou cobalt) avec le 1-nitroso-2-naphtol-6-sulfoné (vert naphtol) (30) où les ions fer et cobalt étaient masqués à leurs réactifs ordinaires.

La plupart des brevets insistent aussi sur le fait qu'il s'est formé un complexe véritable, transformant le colorant. Noelting (31) puis

(27) Wilhelm Biltz, *Nachr. k. Gesell. Wiss. Götting*, 1905, p. 271; *C. B.*, 1905, p 1842.
(28) Werner, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 1070.
(29) Liebermann, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 1436.
(30) O. Hoffmann, *D. ch. G.*, 1885, t. 18, p. 46.
(31) Noelting, *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1929, t. 95, p. 217.

récemment MM. Battegay et Lichtenberger (32), analysant le travail de Noelting, penchent aussi vers l'hypothèse précitée. Il semble donc qu'il n'y a pas simple adsorption du colorant dans l'oxyde métallique, mais formation d'un complexe métallocyclique interne.

Nous envisagerons les hypothèses concernant l'action des oxydes métalliques sur les hydroxy-quinoléines ou les colorants azoïques qni en dérivent dans un prochain chapitre.

I. 8-Hydroxy-quinoléine : C^9H^7ON

R. Haugwltz, dans un brevet pris en 1915 (33) mentionne qu'à partir de la 8-hydroxy-quinoléine ou de son dérivé monosulfoné en 5 on peut obtenir des colorants chromatables.



Par copulation du 8-quinoléinol il prépara les corps suivants :
4-8 disulfonaphtyl-2-5'-azo 8'-hydroxyquinoléine;
2-sulfo-4-nitro-benzène 1-5'-azo 8'-hydroxyquinoléine;
phénylsulfoazo-phénylsufoazo-5'-8'-hydroxyquinoléine.
Il constata que ces colorants sont chromatables et qu'ils donnent une laque avec les laines mordancées préalablement ou ultérieurement à la teinture.

Noelting et Trautmann (34) avaient déjà en 1890 étudié les propriétés tinctoriales de la 8-hydroxy-quinoléine elle-même, et s'exprimaient ainsi :

« La quinoléine est déjà un chromogène quoique assez faible. Ainsi les sels des amino-quinoléines sont colorés en rouge. L'hydroxy-quinoléine devient un véritable colorant si l'hydroxyle se trouve dans la position péri vis-à-vis de l'azote.

« Ainsi que l'un de nous, Trautmann, l'a observé l'ortho-hydroxy-quinoléine possède la propriété de teindre le mordant d'alumine en jaune intense et le mordant de fer en gris. Les hydroxy-tolu-quinoléines qui contiennent l'hydroxyle en péri vis-à-vis de l'azote se comportent absolument de même, tandis que les hydroxy-quinoléines contenant l'hydroxyle dans une autre position (exemple : 2- et 6-quinoléinols) ne tirent pas sur mordant. Le carbostyrile quoique ayant OH et N en ortho ne tire pas. »

Bargellini et Bellucci (35) ont repris cette question et sont arrivés aux mêmes conclusions en étudiant les hydroxy-quinoléines non

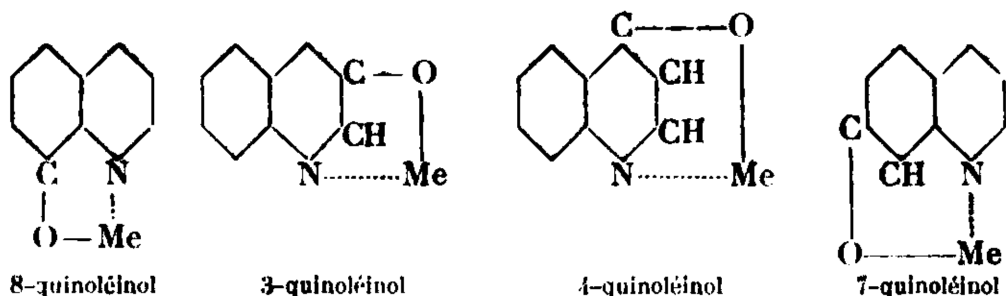
(32) Battegay et Lichtenberger, *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1929, t. 95, p. 219.
(33) R. Haugwitz, Brevet allemand n° 355534, *Friedländer*, t. 14, p. 978.
(34) Noelting et Trautmann, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 3654.
(35) Bargellini et Bellucci, *Gaz. chim. ital.*, 1923, t. 53, p. 601.

envisagées par Noeltlng et Trantmann. Le 8-quinoléinol (et ses dérivés) possède seul cette propriété. S'appuyant sur la théorie de Werner il eût été cependant normal que la 4-, et la 7-hydroxy-qninoléines donnassent naissance à des complexes métalliques. En effet on devrait avoir formation d'un cycle pentagonal pour le cas de la 8-hydroxy-quinoléine, et formation d'un cycle hexagonal pour le 4- et le 7-quinoléinols.

Werner en effet énonce la règle suivante : (36)

« Les propriétés qu'ont les composés chimiques de tirer sur mordants dépendent de leur aptitude à donner des sels métalliques complexes. Les colorants à mordants sont donc caractérisés coustitutionnellement par ce fait qu'ils contiennent un groupement dans une position telle qu'il est capable de donner un sel et une liaison coordlnative avec l'atome de métal, de façon qu'il puisse se former un sel métallique complexe interne. »

Voici donc les complexes internes possibles d'après cette théorie, ainsi que Bargellini et Beliucci l'ont montré :



Mais l'expérience démontre que seule la 8-hydroxy-quinoléine possède la propriété de tirer sur coton mordancé et par conséquent de donner naissance à ce complexe métallocyclique. Les auteurs italiens tentent d'expliquer cette anomalie par les configurations spaciales des hydroxy-quinoléines.

***

Ayant préparé la 8-hydroxy-quinoléine pour d'autres recherches, nous avons eu l'occasion de faire quelques colorants azoïques dérivant de ce composé. Nous avons, conformément aux observations de Haugwltz, rencontré une chromatabllité très nette dans huit cas différents. Ce phénomène est de toute évidence dû à la 8-bydroxyquinoléine.

Ces faits nous incitèrent à préparer les autres quinoléinols, afin d'étudier systématiquement leurs colorants pour essayer de dégager la cause de cette chromatabilité nouvelle.

Préparation de la 8-hydroxy-quinoléine.

Deux méthodes ont été utilisées jusqu'à ce jour : La snlfonation et fusion ultérieure de la quinoléine, puis la synthèse directe de Skraup.

(36) Werner, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 1070.

a) La sulfonation de la quinoléine a déjà été entreprise par Lubavin en 1870 (37). Depuis, de nombreux auteurs ont étudié la question : O. Fischer en 1882, Riemerschmiedt en 1883, Lacoste, Valeur et Georgewich en 1887 (38).

Cependant, dans ces différents travaux, les avis sont souvent contradictoires, aussi avons-nous été tout naturellement amenés à procéder à une sulfonation méthodique de la quinoléine.

Nous avons effectué une série de sulfonations à 170-180°, en faisant varier les conditions de température, de durée et de concentration en SO^3 de l'oléum employé. Voici, d'après cette étude, les conditions les plus favorables à la formation de la 8-sulfo-quinoléine :

Trois parties et demie d'oléum à 26 0/0 de SO^3 libre pour une partie de quinoléine fraîchement distillée. On sulfone à 170-180° pendant deux heures et demie. On obtient 70 0/0 de 8-sulfo-quinoléine.

Nous avons apporté quelques modifications aux conditions de la fusion alcaline. Georgewich indiquait 200° comme température de réaction. En élevant la température à 240° et en reprenant la masse par un peu d'eau, puis montant finalement à 290°, on porte le rendement à 82 0/0 au lieu de 50 0/0 (*).

a) La synthèse de Skraup (39) s'effectue à partir d'ortho-nitro-phénol, d'ortho-amino-phénol, de glycérine et d'acide sulfurique concentré. Dans cette opération le rendement est faible (20 0/0).

Nous avons alors apporté les modifications de MM. Darzens, Delaby et Mlle Hiron relatives à la synthèse de la quinoléine (40). En réduisant la quantité de glycérine mise en œuvre et en n'introduisant que peu à peu l'acide sulfurique nécessaire (à froid), en opérant d'autre part en présence d'un catalyseur (acide vanadique), nous avons réussi d'abord à éviter un brusque départ de réaction et ensuite à doubler le rendement.

On obtient, après purification par entraînement à la vapeur d'eau, des paillettes blanches fondant à 72°,8 (corr.) et présentant les caractéristiques du 8-quinoléinol.

Colorants.

Suivant la méthode habituelle des copulations de phénols, nous avons copulé la 8-hydroxyquinoléine avec les diazoïques des acides : I. Sulfanilique; II. Métanilique ; III. 1-Amino-5-sulfo-naphtalène ; IV. 1-Amino-8-sulfo-naphtalène; V. Amino G. ; VI. Amino R. ; VII. Naphtionique ; VIII. Anthranilique.

(*) Pour plus amples détails voir thèse docteur-ingénieur, Henry Hartman, Nancy, juillet 1932.

(37) Lubavin, *Ann. der Chem.*, 1870, t. 155, p. 313.

(38) O. Fischer, Riemerschmiedt, Lacoste, Valeur et Georgewich, *D. ch G.*, 1881, t. 14, p. 1366 ; 1882, t. 15, p. 683, 1979; 1883, t. 16, p. 721 ; 1887, t. 20, p. 1446 et 2174.

(39) Skraup, *Monatsh. Chem.*, 1882, t. 3, p. 540.

(40) Darzens, Delaby et Mlle Hiron, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. 47, p. 227.

On opère sur 1/200 de molécule. L'acide est dissous dans une solution de carbonate de sodium (calculée) puis reprécipité finement par addition d'acide chlorhydrique conc. On diazote avec une solution normale de nitrite de sodium en vérifiant la réaction au papier amidoioduré. On verse ensuite le diazoïque dans une solution alcaline de 1/200 de molécule de quinoléinol. On vérifie que l'on est toujours en milieu basique. La copulation est terminée au bout de 1/2 heure. On laisse reposer quelques heures, essore le colorant formé et le sèche sous vide.

D'après les travaux de Gattermann et Lippmann (41), de O. Fischer et Renouf (41 *bis*) et conformément à la théorie, la copulation a lieu en para du groupement hydroxyle, c'est-à-dire en position 5. Pour la commodité de l'exposé nous désignerons les colorants par les chiffres romains correspondants.

Teinture.

La teinture s'effectue suivant la technique habituelle aux colorants chromatables. On entre l'échevette de laine préalablement débouillie dans une solution froide du colorant à laquelle on ajoute 10-20 0/0 de SO^4Na^2. On acidifie par 3 0/0 d'acide acétique et monte lentement au bouillon que l'on maintient 1/2 heure. On ajoute alors 2 0/0 d'acide sulfurique à 2 0/0 et maintient à l'ébullition encore 3/4 d'heure. Le bain est à peu près épuisé. On rince l'échevette et la fait sécher. (Les quantités d'ingrédients utilisés dans les bains de teinture sont toujours calculées par rapport à la fibre.)

Nous avons effectué deux séries de teintures :

a) à 1 0/0 que nous avons chromée ensuite à 1/2 et 2 0/0.

b) à 4 0/0 que nous avons chromée ensuite à 2 et 3 0/0.

Pour chaque colorant nous avons constaté un changement de teinte très net au chromage. Tel colorant qui donnait une nuance terne par teinture directe virait lors du chromage en une teinte plus vive et plus soutenue.

Pour établir d'une façon certaine la chromatabilité des colorants issus du 8-quinoléinol nous avons repris nos teintures en effectuant le chromage préalablement. Ici aussi l'on observait un changement de nuance très net et de plus une *identité absolue* entre les échevettes chromées *avant ou après* teinture : il y a donc bien formation de laque.

La chromatabilité de ces colorants est donc établie, ce qui confirme les observations de Haugwitz, en les généralisant.

Teintes obtenues :

I. Jaune gris passant au jaune d'or par chromage.
II. Jaune gris passant au jaune d'or par chromage.
III. Sépia virant au brun clair.
IV. Mauve et violet devenant respectivement beige et brun tabac.

(41) Gattermann et Lipmann, *D. ch. G.*, 1884, t. 17, p. 1642 ; 1894, t. 27, p. 1939.

(41 *bis*) O. Fischer et Renouf, *Monatsh. Chem.*, 1889, t. 10, p. 796.

V. Beige virant au jaune et à l'orangé.
VI. Beige virant au jaune et à l'orangé.
VII. Brun grisâtre allant au brun rouge.
VIII. Vieux rose et bordeaux qui se transforment respectivement en jaune orangé et ponceau.

Nous avons préparé un colorant genre « Néolane » d'après le procédé 1, du brevet 850319 précédemment cité.

On chauffe à ébullition pendant une heure un mélange de 5 parties de colorant, 1,5 partie de chromate de potassium et 125 parties d'eau.

Nous avons utilisé le colorant issu de l'acide naphtionique. On laisse refroidir la solution, essore et sèche le colorant.

La teinture sur laine (à 4 0/0) donne une nuance sensiblement pareille à celle obtenue précédemment par la teinture (à 4 0/0) et chromage normal.

II. 7-Hydroxy-quinoléine.

Nous avons utilisé, pour préparer ce corps, la méthode de Skraup (42) (métanitrophénol, métaminophénol, glycérine et acide sulfurique). On purifie la 7-hydroxy-quinoléine par passage en son sel oxalique puis traitement répété de celui-ci par du sulfure d'étain. On revient ensuite à l'hydroxy-quinoléine libre que l'on fait recristalliser dans l'alcool. Nous avons ici aussi appliqué la méthode de MM. Darzens et Delaby (*loc. cit.*) et avons également réussi à éviter un déclenchement de réaction trop brusque. D'autre part, grâce à ces modifications, nous avons pu améliorer sensiblement le rendement et le porter à 23 0/0. Le 7-quinoléinol se présente sous l'aspect d'une poudre jaune bien cristallisée, fondant à 239°,5 (corr.).

Colorants.

Pour préparer les colorants de la 7-hydroxy-quinoléine, on opère de la manière décrite plus haut, en utilisant les mêmes huit copulants. Il est à remarquer que les diazoïques d'acides sulfanilique et métanilique copulent beaucoup plus difficilement dans cette série. Il faut, pour précipiter ces deux colorants, être en milieu acétique.

La teinture a été effectuée d'une façon identique en chromant les échevettes préalablement. Pour les teintures effectuées avec les colorants I, II, III, IV, V et VII nous n'avons constaté aucun changement lors du chromage, et ceci dans les deux séries de teinture. Donc chromatabilité nulle, pour ces colorants.

Par contre nous avons constaté le phénomène de chromatabilité pour les colorants VI (amino R) et VIII (acide anthranilique).

Nous pouvons conclure qu'à part ces deux exceptions sur lesquelles nous reviendrons par la suite *la 7-hydroxy-quinoléine ne confère pas la chromatabilité aux colorants qui en dérivent.*

(42) Skraup, *Monatsh. Chem.*, 1882, t. 3, p. 559.

III. 6-Hydroxy-quinoléine.

Deux méthodes ont été décrites pour préparer ce corps :

La première qui consiste à former le dérivé sulfoné (en 6) de la quinoléine et à faire ensuite la fusion alcaline de ce produit (43), étant peu pratique, a été rejetée.

L'autre méthode est la synthèse directe de Skraup (44) à partir du paranitrophénol, du paraminophénol et de la glycérine en présence d'acide sulfurique concentré.

On purifie le produit résineux obtenu par transformation en sel chlorhydrique et celui-ci est ensuite traité par Cl^2Sn. Le rendement est de 13,1 0/0.

La méthode catalytique de MM. Darzens et Delaby fut, ici aussi, employée avec le même succès, permettant d'élever le rendement à 26,2 0/0 (soit le double).

On obtient en fin de compte après recristallisations dans l'alcool une substance jaune bien cristallisée, fondant à 189°,5-190°,5 (corr.) et présentant les propriétés physiques et chimiques du 6-quinoléinol.

Colorants.

Le colorant à base d'acide métanilique se fait, ici aussi, plus difficilement que les autres. Suivant la théorie et d'après les travaux de Mattheus et Zincke (45) la copulation a lieu en ortho (position 5) la position para étant occupée.

Les teintures effectuées avec les colorants I, II, III, IV, V, VI et VII ne présentent aucune modification par traitement au bichromate.

Seul le colorant VIII, dérivé de l'acide anthranilique est chromatable.

A cette exception près (dont nous reparlerons) les *colorants azoïques issus de la 6-hydroxy-quinoléine ne sont pas chromatables.*

IV. 5-Hydroxy-quinoléine.

La 5-hydroxy-quinoléine a été préparée par fusion alcaline de la 5-sulfo-quinoléine. Dans la sulfonation de la quinoléine — nous l'avons vu — il se forme des dérivés sulfonés en 8 et en 5 (ce dernier en moindre proportion).

Nous avons essayé, en faisant varier la température et la teneur en SO^3 de l'oléum, d'accroître la quantité de 5-sulfo-quinoléine formée au cours de l'opération. Après de nombreuses expériences nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

Le produit total de sulfonation est à peu près le même dans toutes les opérations (la température variant entre 120 et 180° ainsi

(43) *Monatsh. Chem.*, 1887, t. 8, p. 577.

(44) Skraup, *Monatsh. Chem.*, 1882, t. 3, p. 545.

(45) Mattheus et Zincke *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 1642, 1886, et 1884, t. 17, p. 1646.

que pour les oléums compris entre 26 et 60 0/0). Le rendement moyen oscille aux environs de 85 0/0. La position 8 (ortho) est une position avantagée vers laquelle le radical SO^3 se dirige tout d'abord. Mais en continuant le chauffage (à 120-125°) on arrive à faire une transposition partielle et un régime d'équilibre s'établit, qui est atteint au bout de vingt heures. A ce moment on a la quantité maxima de dérivé sulfoné en 5 (38 0/0) et la quantité minima de dérivé 8-sulfoné (42,5 0/0) *.

Nous avons donc ainsi obtenu assez facilement la 5-sulfo-quinoléine que nous séparons sous forme de sel de Ca. Celui-ci, transformé en sel de Na, est soumis à la fusion alcaline et conduit au 5-quinoléinol qui, purifié, a l'aspect d'une poudre cristalline jaune clair fondant à 218°,5 (corr.).

Colorants.

Ils ont été préparés comme précédemment, avec les huit mêmes diazoïques. La copulation avec le diazo d'acide métanilique se fait assez difficilement. D'après les travaux de Gattermann (46) la copulation a lieu en position para (8).

La teinture fut effectuée sur des laines mordancées préalablement. Voici les nuances obtenues pour chaque colorant :

I. Jaune terne passant à l'orangé par chromage.

II. Gris jaune passant au jaune d'or.

III. Rose que le chromage transforme en orangé.

IV. Saumon virant à l'ocre rouge.

V. Orangé qui fonce par chromage.

VI. Rose pâle et orangé virant respectivement en orangé et terre de Sienne.

VII. Rose et orangé passant à l'orangé et à l'écarlate.

VIII. Jaune paille changé en ocre.

Tous ces changements de teinte sont très nets. De plus la nuance terne à la teinture directe s'avive lorsque l'on teint sur laine mordancée. Donc : *La 5-hydroxy-quinoléine confère la chromatabilité aux colorants azoïques qui en dérivent.* Toutes les précautions prises en ce qui concerne les colorants de la 8-hydroxy-quinoléine ont été observées ici.

Pour mettre en évidence la formation d'une laque, nous avons préparé un produit genre Néolane, comme il a été indiqué précédemment pour le colorant issu du 8-quinoléinol. Le colorant mis en œuvre est celui qui dérive du 1-amino-8-sulfonaphtalène.

Après refroidissement on essore, sèche le colorant sous vide et fait une teinture à 4 0/0. La nuance obtenue est sensiblement pareille à celle que nous avions constatée lors de la teinture à 4 0/0 et chromage normal.

Afin de rechercher s'il y a formation d'un complexe ou simple

* Pour l'étude détaillée de cette sulfonation, voir thèse docteur-ingénieur Henry Hartman, Nancy, juillet, 1932.

(46) Gattermann, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 1940.

adsorption, nous avons essayé de précipiter le chrome dans le colorant Néolane par ses réactifs habituels : phosphate de sodium, ammoniaque. Ces essais ainsi qu'une tentative d'oxydation par H^2O^2 pour mettre en liberté momentanément l'acide perchromique échouèrent.

On brûle alors le colorant dans un creuset de platine en présence de quelques gouttes d'acide nitrique et reprend les cendres par une eau légèrement sulfurique. Par addition d'eau oxygénée on a immédiatement formation de l'acide perchromique (coloration bleue intense disparaissant au bout de quelque temps.)

Le chrome se trouve donc sous forme de complexe dans la laque.

Nous avons effectué les mêmes recherches sur le colorant Néolane issu du 8-quinoléinol et avons trouvé des résultats analogues.

V. 4-Hydroxy-quinoléine.

Plusieurs méthodes ont été décrites pour la formation de ce corps, mais en général le 4-quinoléinol n'était obtenu que comme produit secondaire dans des décompositions d'alcaloïdes. Aussi avons-nous plutôt choisi comme mode de préparation la méthode de Camps (47).

Elle consiste à condenser l'ortho-amino-acétophénone avec de l'acide formique anhydre, puis à décomposer le produit de condensation en le cyclisant.

Pour préparer l'ortho-nitro-acétophénone nous avons eu recours aux indications de Camps. Il introduisait 50 grammes d'acétophénone fraîchement distillée dans 500 grammes d'acide nitrique à — 10°, puis versait le produit de nitration sur de la glace. La méta nitro-acétophénone se sépare alors. Des eaux-mères alcalinisées et extraites à l'éther, on recueille l'orthonitro-acétophénone sous forme d'une huile. Le rendement en dérivé ortho dépend en majeure partie de l'acide nitrique employé. Les acides très colorés (donc contenant beaucoup d'oxydes), toutes choses égales par ailleurs, nous donnaient très peu de dérivé ortho, tandis que les acides clairs nous permettaient d'élever considérablement le rendement en dérivé cherché. Quoiqu'il en soit le rendement reste faible puisque dans les opérations les mieux menées, on ne recueille que 71 grammes de dérivé ortho pour 114 de méta (en partant de 200 g. d'acétophénone.

On connaît les propriétés particulières du nitrate d'acétyle, qui oriente la nitration en ortho dans beaucoup de cas. Nous avons essayé d'effectuer avec ce produit deux nitrations, mais — chose très curieuse — le résultat fut nul! Il ne se forma ni méta ni ortho-acétophénone.

Nous essayâmes alors une nitration en présence d'anhydride acétique et utilisâmes un mélange de 5 molécules d'acide nitrique ($d = 1,5$) et 5 molécules d'anhydride acétique pour une molécule d'acétophénone. On maintient la température aux environs de

(47) Camps, *Archiv. der Pharmazie*, 1902, t. 240, p. 5 et suivantes, et *D. ch. G.*, 1899, t. 34, p. 2709.

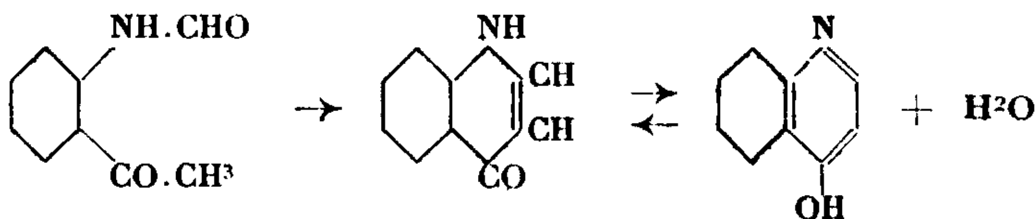
— 5°. Après hydrolyse et séparation des produits de réaction, ainsi qu'il a été dit précédemment, on obtient sensiblement les mêmes proportions d'isomères. Le rendement total est aussi très voisin. Cette méthode présente tout de même un certain avantage :

On peut en effet réduire la quantité d'acide nitrique de 20 molécules à 5, soit au quart, grâce à l'emploi d'anhydride acétique. On distille l'huile obtenue sous vide (150-152° sous 13 mm.). Ensuite on procède à la réduction (Sn + ClH), alcalinise, et entraîne l'huile brute à la vapeur d'eau. On purifie l'orthoaminoacétophénone par distillation sous vide (134° sous 13 mm.).

La condensation avec l'acide formique anhydre se fait à l'ébullition et conduit au corps suivant :



On le fait recristalliser dans l'alcool puis procède à la cyclisation en projetant une solution alcoolique de la formyl ortho-amino-acétophénone dans une solution bouillante d'eau, additionnée d'une quantité convenable de soude. Au bout de 3 heures la cyclisation est terminée :



On concentre la solution sous vide, sépare le produit obtenu et, passant, pour purification, par le chlorhydrate, on obtient une poudre jaune clair bien cristallisée et fondant à 194°,5-195°,5 (corr.). On la caractérise comme étant de la 4-hydroxy-quinoléine.

Essais de copulation.

Nous avons formé le diazo d'acide naphtionique suivant la manière habituelle et avons ajouté ce diazoïque lentement à une solution alcaline de 4-hydroxyquinoléine. La copulation n'eut pas lieu. Après abandon de 12 heures on ne constatait aucun changement.

b) Nous essayâmes alors une copulation en milieu acétique mais sans plus de résultat. Un séjour prolongé n'apportait, ici non plus, aucune modification.

c) La copulation en milieu alcoolique échoua également.

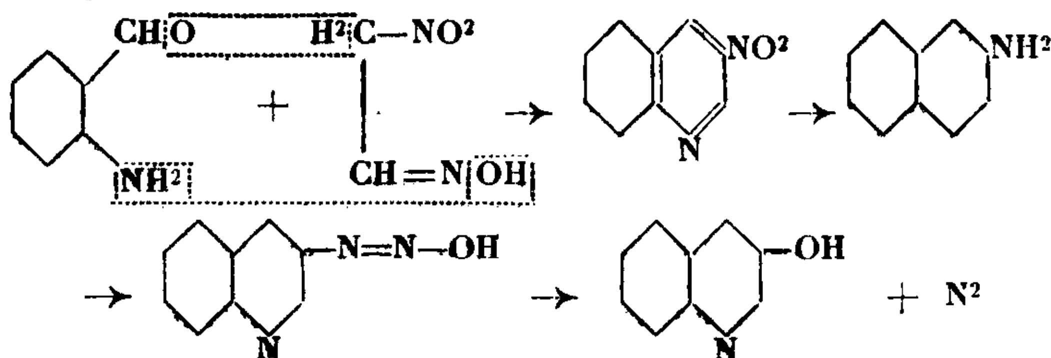
d) Nous préparâmes alors un diazo fort, pensant que la molécule réagirait peut-être plus facilement. Nous avons utilisé le diazoïque de la picramine, préparé d'après les indications de E. Misslin (48). Nos tentatives de copulation échouèrent ici encore.

(48) MISSLIN, *Helv. chim. Acta*, 1920, p. 626.

La 4-hydroxy-quinoléine se comporte différemment de ses isomères précédemment étudiés. *Elle ne copule pas, quelle que soit la nature du diazoïque employé, et quel que soit le milieu* (49).

VI. 3-Hydroxy-quinoléine.

Elle a été préparée selon les indications de MM. Bargellini et Settimi (50). Ces auteurs condensent tout d'abord l'aldéhyde ortho amino-benzoïque avec du méthazonate de soude (à parties égales) d'après le brevet de la B. A F. S. (51). Ils obtiennent ainsi la 3-nitro-quinoléine qu'ils réduisent par le chlorure d'étain en présence d'acide chlorhydrique concentré. On diazote ensuite la 3-amino-quinoléine ainsi obtenue et décompose le groupement azoïque à l'ébullition.



Nous avons opéré sur 20 grammes de nitrométhane d'une part, et de 20 grammes d'aldéhyde orthonitrobenzoïque d'autre part. Après la réduction de ce dernier corps et entraînement à la vapeur d'eau on recueille 2 litres d'eau de condensation. On y verse peu à peu à 40°, le méthazonate de sodium. On laisse reposer 12 heures et essore la 3-nitro-quinoléine précipitée. On extrait à l'éther les eaux-mères alcalinisées, et recueille encore une grande partie de nitro-quinoléine. On fait recristalliser le produit brut dans l'alcool aqueux. On obtient de fines aiguilles blanches, fondant à 128°,2-129°,2 (corr.) Le rendement est de 39,1 0/0 par rapport à l'orthonitrobenzaldéhyde.

La réduction a été effectuée suivant le processus indiqué par les auteurs italiens, en utilisant le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique conc. Cependant, comme l'élimination de l'étain par SH^2 est fort longue et que, d'autre part, nous avions remarqué que l'on perd une quantité notable de 3-amino-quinoléine entraînée par le sulfure (fort difficile à récupérer par des lavages, même répétés, à l'eau chaude), nous avons quelque peu modifié le mode opératoire indiqué par ces auteurs. Lors de la réduction nous avions remarqué la formation d'un précipité jaune qui est du chlorostannate de 3-amino-quinoléine, peu soluble dans l'acide chlorhydrique chaud.

(49) *Remarque.* — On connaît parmi les dérivés de l'α-naphtol des corps à constitution similaire, c.-à-d. substitués en para, et qui copulent très bien en position β (exemple : l'acide Neville-Winther).

(50) Bargellini et Settimi, *Gaz. chim ital.*, 1928, t. 58, p. 602.

(51) B. A. F. S., Brevet allemand n° 335197, *Friedländer*, t. 13, p. 818.

Nous avons encore diminué cette solubilité en refroidissant la solution chlorhydrique dans un mélange glace et sel. On essore le chlorostannate et le traite par une solution de soude à 30 0/0, exempte de carbonate de soude. Le chlorostannate se scinde tout d'abord en ses constituants, puis l'oxyde d'étain précipite. On ajoute encore suffisamment de soude pour former le stannate alcalin soluble et extrait la solution à l'éther.

Après distillation de l'éther on obtient une huile que l'on fait recristalliser dans le toluène. La 3-amino-quinoléine se présente sous forme de fines paillettes légèrement jaunes, fondant à 80° (corr.). Le rendement est de 47,1 0/0.

La diazotation se fait à la manière habituelle avec une solution normale de nitrite de soude que l'on introduit peu à peu dans la solution sulfurique de la 3-amino-quinoléine. La diazotation terminée, on abandonne encore 1/4 d'heure pour parfaire la réaction, puis on porte la solution au bain-marie afin de décomposer le diazoïque. Vers 40° il se produit un dégagement d'N abondant. Au bout de 3/4 d'heure la décomposition est totale. On alcalinise par addition de $NaHCO^3$ et essore la 3-hydroxyquinoléine brute qui précipite. On la recristallise dans un mélange alcool-benzène, d'où elle se sépare par refroidissement en fines aiguilles incolores, fondant à 195°,5-196°,5 (corr.).

Remarque : Nous avons préféré ce dernier solvant à celui indiqué par les auteurs, car le 3-quinoléinol est trop peu soluble dans le benzène seul.

Le rendement est de 63,6 0/0 par rapport à la 3-amino-quinoléine et de 11,7 0/0 par rapport à l'orthonitro-benzaldéhyde point de départ. Nous avons effectué plusieurs opérations, afin de pouvoir préciser les rendements de chacune de ces phases, ceux-ci n'étant pas indiqués par les auteurs italiens.

Colorants.

Il est à remarquer que la copulation se fait très bien et rapidement dans cette série. Seul le colorant à base d'acide métanilique ne se forme qu'en milieu légèrement acétique. Les colorants à l'exception de celui qui est à base de 1-amino-5-sulfo-naphtalène, sont très solubles.

Nous avons remarqué une propriété fort curieuse du colorant obtenu par copulation de la 3-hydroxyquinoléine avec le diazo du 1-amino-8-sulfo-naphtalène. Il est jaune en solution basique et violet en solution acide. Nous avons effectué des essais de virage et avons déterminé que la zone sensible de cet indicateur se trouve entre $p_H = 4,8$ et $p_H = 5,6$. En-deçà de 4,8 la solution est violette et au-delà de 5,6 elle est jaune. Le virage est très net et il semble que ce soit un bon indicateur en lumière artificielle.

Teintures.

Elles furent effectuées comme précédemment. Pour le colorant à base de 1-amino-8-sulfo-naphtalène il faut acidifier le bain de teinture assez fortement (environ 30 0/0 par rapport à la fibre) pour obtenir la teinte violette optima et afin que le colorant monte bien.

Le coloraat dérivé de l'acide naphtionique donne pour la teinture à 4 0/0 un brun bronzé voisin du noir. Tous les colorants conduisent à des teintes très foncées et nourries.

Sur les huit colorants, un seul nous a donné la chromatabilité : celui formé à partir de l'acide anthranilique.

Nous pouvons donc, après les constatations faites dans les 3, 6, et 7-hydroxy-quinoléines, conclure que *le groupement COOH peut apporter la chromatabilité lorsqu'il se trouve en ortho d'une liaison azoïque, tandis que de l'autre côté de cette liaison est placé un groupement hydroxyle.*

Afin de généraliser nous avons préparé les colorants suivants non dérivés d'hydroxyquinoléines :

a) Diazoïque d'acide anthranilique copulé avec β-naphtol.

b) Diazoïque d'acide anthranilique copulé avec acide R.

c) Diazoïque d acide anthranilique copulé avec acide G.

(Le premier de ces colorants a été décrit par Schultz comme donnant des laques, le deuxième comme changeant de nuance lors du chromage ultérieur). On constate un changement très net sur laines chromées avant teinture, dans chacun de ces cas. Ces trois colorants ayant la constitution précitée et possédant tous la chromatabilité nous arrivons à une *cinquième règle de chromatabilité* (52).

Cette anomalie en ce qui concerne les colorants du 3-quinoléinol étant ainsi expliquée et comme d'autre part les sept autres colorants ne présentent aucune modification lors du traitement au bichromate nous pouvons conclure que la *3-hydroxy-quinoléine ne confère pas la chromatabilité à ses colorants azoïques.*

A notre connaissance il n'a pas encore été préparé de composé azoïque ayant pour base le 3-quinoléinol, les copulations connues jusqu'à ce jour n'ayant été effectuées que dans le seul noyau benzénique de la quinoléine.

VII. 2-Hydroxy-quinoléine (Carbostyrile).

Nous avons préparé ce produit d'après les indications de Tchitchibabinc (53).

On chauffe à 235° de la quinoléine fraîchement distillée et séchée sur baryte anhydre, avec de la potasse. Pour faire cette opération il est nécessaire d'opérer dans du fer, le Pyrex et le cuivre étant attaqués par la potasse à cette température. Le degré de siccité de l'alcali influe d'une façon notable sur le rendement. Il est bon de chasser sous vide l'eau qui est toujours contenue dans la potasse

(52) *Remarque.* — Ces considérations n'expliquent cependant pas l'anomalie que nous avons mentionnée dans le chapitre traitant des colorants du 7-quinoléinol, à savoir que le colorant à base d'acide amino R est chromatable. Il y a de part et d'autre de la liaison azoïque un groupe OH et un groupe SO^3H Cette constitution ne permettait pas de prévoir la chromatabilité. Il faudrait supposer que ce dernier groupement se transforme ultérieurement en un groupe hydroxyle lors de la teinture, hypothèse que nous n'avons pas encore vérifiée.

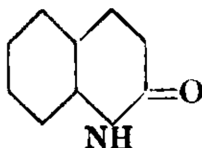
(53) Tchitchibabinb, *D. ch. G.*, **1923**, t. **56**, p. 1880.

commerciale. On obtient, après reprise de la masse de fusion par l'eau chaude, un précipité résineux que l'on fait recristalliser dans de l'eau bouillante. Pour terminer la purification on sublime le produit jaunâtre obtenu et l'on arrive à la 2-hydroxy-quinoléine qui se présente sous forme d'une poudre parfaitement blanche et fondant à 195°,5-196°,5 (corr.).

Essais de copulation.

Noelting et Trautmann dans leur article intitulé : « Dérivés des toluquinoléines et des xyloquinoléines » (54) font la remarque suivante dans une note incidente :

« Le carbostyryle se comporte bien plus souvent comme une dihydro-céto-quinoléine :



Ainsi par exemple il ne se combine pas avec des dérivés diazoïques. » Nous avons pensé qu'il serait cependant nécessaire de reprendre la question d'une façon plus complète et d'étudier les conditions de copulation d'une manière systématique.

a) Tout d'abord nous avons essayé la méthode classique de copulation avec l'acide sulfanilique mais sans aucun résultat, même après abandon de 12 heures.

b) Un essai de copulation en milieu acétique fut négatif.

c) Une copulation en milieu alcoolique fut aussi sans succès, quoique le contact ait été maintenu pendant 12 heures.

d) Finalement nous avons tenté une copulation avec le diazo fort décrit précédemment (diazo de picramine selon Misslin) mais ici aussi nos tentatives échouèrent.

La 2-hydroxy-quinoléine n'est donc pas susceptible de copuler avec les composés diazoïques, quels que soient les conditions et le diazo employés (55).

Conclusions.

I. — La position du groupe hydroxyle influe sur la copulation. Tous les quinoléinols qui ont le groupe OH dans le noyau benzénique copulent, mais seule l'hydroxy-quinoléine ayant son groupe hydroxyle en méta par rapport à l'azote (3) est susceptible de copulation. L'atome N apporte donc ici une individualité bien marquée à la molécule.

Il y a avec les 7-hydroxy-quinoléines, 5 séries seulement de colorants possibles.

(54) Noelting et Trautmann *D. ch. G*, 1890, t. 23, p. 3661.

(55) Alors que ni le 2 ni le 4-quinoléinol ne copulent, la 2.4-dihydroxyquinoléine copule très bien. En réduisant le colorant formé avec le diazo d'aniline par le chlorure stanneux nous avons obtenu une amino dihydroxyquinoléine identique à la 3-amino-2.4-dihydroxyquinoléine préparée (par une autre méthode) par Gabriel (*D. ch. G.*, 1900, t. 51, p. 1512). *La copulation a donc lieu en position 3* (β). Voir thèse docteur-ingénieur, Henry Hartman, Nancy, juillet, 1932.

II. — De la position du groupement OH dépend aussi la chromatabilité. En effet si nous considérons les colorants obtenus par copulation des mêmes diazoïques avec :

La 8-hydroxy-quinoléine; la 7-hydroxy-quinoléine; la 6-hydroxy-quinoléine; la 5-hydroxy-quinoléine et la 3-hydroxy-quinoléine, nous constatons que les colorants du 8-quinoléinol et du 5-quinoléinol sont chromatables alors que ceux dérivés des trois autres hydroxy-quinoléines ne le sont pas. Donc :

Seules les hydroxy-quinoléines possédant un groupement OH en α (dans le noyau benzénique) confèrent la chromatabilité à leurs colorants azoïques. Ceci constitue la sixième règle de chromotabilité.

Ces colorants forment, avec le chrome des complexes métalliques internes.

III. — Si nous comparons les teintures directes obtenues avec les colorants correspondants dans chacune des cinq séries, nous constatons que les colorants de la 3-hydroxy-quinoléine donnent les nuances les plus foncées (allant jusqu'au noir). Les teintes des colorants de la 8-hydroxy-quinoléine quoique encore foncées sont cependant plus claires que les précédentes. Puis viennent — toujours en s'éclaircissant — les nuances obtenues avec les colorants du 7-quinoléinol, du 6 et enfin du 5-quinoléinol.

On voit que l'*effet bathochrome augmente quand le groupement OH se rapproche de l'azote.* (Positions 3 et 8.)

IV. — Nous avons établi une règle additive de chromatabilité démontrant qu'un *colorant azoïque ayant en ortho et, de part et d'autre de la liaison azoïque, un groupement OH et un groupement COOH est chromatable.*

V. — Par une étude systématique, nous avons montré que les 2 et 4-quinoléinols ne copulent pas quels que soient les conditions et les diazoïques employés.

VI. — Enfin nous avons montré comment les heureuses modifications apportées par MM. Darzens et Delaby trouvent leur emploi dans les synthèses des 6, 7 et 8-hydroxy-quinoléines.

N° 116. — Sur un phénomène de chimie capillaire ; par MM. René DUBRISAY et René ARDITTI.

(8.7.1932).

Considérons une solution en contact avec une atmosphère gazeuse ou un liquide non miscible au solvant : la concentration en corps dissous n'est pas la même à la surface libre que dans la masse du liquide. Gibbs a montré en effet (1) que si l'on appelle adsorption l'excès par unité de surface de la substance fixée à la couche de contact, on a pour cet excès la valeur :

$$u = \frac{c}{i\mathrm{RT}} \frac{d\sigma}{dc}$$

(1) J. W. GIBBS, *Scient. Papers*, t. 1, p. 219, Longmans Green et C°, Londres 1906. René DUBRISAY, Leçons sur la Chimie générale, Gauthier-Villars, 1928.

c désignant la concentration de la solution, σ la tension superficielle, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits et i le coefficient d'ionisation du corps dissous.

Il en résulte que si le corps dissous abaisse la tension superficielle du liquide solvant $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right) < 0$, il y a enrichissement à la surface tandis que dans le cas contraire il y a appauvrissement. La chose a fait de la part de divers expérimentateurs l'objet de nombreuses vérifications (2).

Considérons maintenant une solution dans un même liquide de plusieurs corps différents A_1, A_2. En appliquant à chacun d'eux l'équation de Gibbs, on peut admettre que l'on a pour chacun d'eux au moins en première approximation :

$$u_1 = \frac{c_1}{i_1 RT}\frac{d\sigma}{dc_1} \qquad u_2 = \frac{c_2}{i_2 RT}\frac{d\sigma}{dc_2}$$

C'est-à-dire que l'enrichissement doit être particulièrement marqué pour le corps le plus actif au point de vue superficiel. Si donc, par un procédé quelconque, on réussit à séparer la surface libre d'un liquide d'avec sa masse, il doit être possible de réaliser de véritables fractionnements.

L'un d'entre nous a donné les vérifications suivantes de cette prévision (3).

Walker a montré (4) qu'à la concentration pondérale de 0,1 0/0 d'acide gras, l'oléate de sodium abaisse la tension superficielle de l'eau plus que le laurate (5). La réduction est en effet de 51,1 dynes/centimètres pour l'oléate et de 22 pour le laurate à la température ordinaire. On a pris une solution mixte de ces deux savons à la concentration indiquée, et on l'a fait mousser au moyen d'un courant d'air débarrassé de gaz carbonique (ou mieux par un courant d'azote). On a pu ainsi séparer d'une part un liquide *de tête* provenant de la mousse, d'autre part un liquide résiduel ou liquide *de queue*. D'après ce qui vient d'être dit, le rapport de l'acide oléique à l'acide laurique doit être plus grand dans la mousse que dans les liquides de queue. Pour le vérifier dans ces deux portions, on a extrait les acides gras par traitement à l'acide sulfurique dilué et épuisement à l'éther. Les produits obtenus étaient étudiés par les procédés usuels de l'analyse des corps gras ; les résultats ont été les suivants :

	Point de fusion	Indice d'iode
Acides de tête............	Inférieur à 20°	54,5
Acides de queue..........	28°5	16,9

(2) Voir en particulier Benson, *J. Phys. Chem.*, 1903, t. 7, p. 532. — Donnan et Barker. *Proc. Roy. Soc.* London (A), 1911, t. **85**, p. 557. — Lewis, *Phil. Mag.*, 1908, t. **15**, p. 499. — Bancelin, *J. Chim. Phys.*, 1925, t. **22**, p. 538.

(3) René Dubrisay, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1076.

(4) Walker, *Chem. Soc.*, Londres, 1918, t. **119**, p. 1521.

(5) Les chiffres donnés pour la tension superficielle de l'eau à 18° varient suivant les auteurs de 72,4 à 73,8 dynes-centimètres.

En admettant pour l'acide oléique un indice d'iode de 90, ceci correspond, en chiffres ronds, à 60 0/0 d'acide oléique dans les têtes et à 19 0/0 dans les queues.

Une étude analogue a été poursuivie sur un mélange de laurate et de stéarate de sodium. Ici les mesures de Walker ont montré qu'aux basses températures le laurate abaisse la tension superficielle de l'eau plus que le stéarate (abaissement à 45°, 35,5 pour le laurate contre 25,2 pour le stéarate à la concentration de 0,1 0/0). A 90°, l'ordre est inversé (21,9 pour le laurate contre 44,6 pour le stéarate).

On a fait deux expériences, l'une à 40°, l'autre à 90°, et déterminé le point de fusion des acides extraits dans chaque cas, soit des mousses, soit du liquide résiduel, on a obtenu ainsi les résultats suivants :

	40°	90°
Point de fusion des acides de tête...	48,6	57,4
— — — queue.	55,8	48,8

Heintz a montré que le point de fusion des mélanges d'acide laurique et stéarique augmente constamment avec la teneur en acide stéarique (6); il est donc établi, conformément aux prévisions, que dans le cas actuel, les mousses sont enrichies en acide laurique à 40°, et au contraire, enrichies en acide stéarique à 90°.

Nous avons poursuivi ces recherches et opéré d'abord sur une solution contenant un mélange à parties égales de laurate et d'arachidate de sodium (toujours avec une concentration de 0,01 0/0 en acide gras). A cette concentration, l'abaissement de tension superficielle est à 30° de 0,5 pour l'arachidate et de 32,75 pour le laurate. Après avoir fait mousser le liquide à la température de 40°, nous avons recueilli dans les têtes un acide dont l'indice d'acidité était de 275 (exprimé suivant l'usage en mg. de potasse par gramme d'acide). Or l'indice de l'acide laurique est de 280,5 et celui de l'acide arachidique de 179,8. Ceci conduit à admettre que l'acide des têtes contient 98 0/0 d'acide laurique.

On peut qualitativement donner une vérification frappante des théories exposées ci-dessus. Bancelin a montré que le bleu de nuit était au point de vue superficiel beaucoup plus actif que la plupart des matières colorantes. Nous avons préparé une solution violette contenant à la fois du bleu de nuit et de la fuschine basique ; en faisant ainsi mousser cette solution, nous avons séparé des liquides de tête bleus et un résidu rouge.

Nous avons cherché à appliquer ce procédé à des problèmes pratiques tels que la séparation ou la purification de certains produits. Nous sommes d'abord partis d'un acide oléique commercial impur, dont l'indice d'iode était égal à 72 (théorie 90,5). Cet acide était additionné d'une fois et demi la quantité de soude nécessaire à la saturation, puis chauffé pour assurer la formation du savon. Le tout était dissous dans de l'eau de façon à donner une concentration correspondant à 3 grammes d'acide oléique par litre. Cette liqueur

(6) Lewkowitsch, Huiles, graisses et cires, édition française, t. 1, p. 179, Dunod, Paris 1929.

contenue dans un premier ballon était soumise à un courant gazeux, les mousses ainsi produites passaient dans un second ballon renfermant de l'eau distillée et les mousses formées dans ce second ballon recueillies à leur tour. On séparait ainsi trois portions que l'on peut appeler queue, cœur et tête.

L'acide extrait des cœurs avait un indice d'iode de 80, ce qui correspond à une purification manifeste. Une série d'expériences nous avait montré d'ailleurs que c'étaient là les conditions les plus favorables, les résultats étant moins bons quand on opérait à chaud ou sans excès d'alcali.

D'autre part, un acide oléique relativement pur a été traité de façon analogue, et nous avons pu en extraire un produit donnant comme nombre d'iode 87, ce qui correspondait par rapport au produit primitif à une montée de plus de dix points.

Il apparaît que ces résultats peuvent être regardés comme encourageants quant aux applications possibles de la méthode.

N° 118. — Remarques sur les recherches physico-chimiques et physiologiques relatives aux matières colorantes organiques; par M. André MEYER.

(18.7.1932.)

On rencontre dans la littérature, surtout depuis quelques années, un assez grand nombre de publications relatives aux matières colorantes organiques et concernant leur état en solution, leurs propriétés physico-chimiques, leur adsorption par différentes substances minérales et organiques ou par les fibres textiles. On a étudié beaucoup l'action physiologique des colorants sur les microbes pathogènes, sur les végétaux et les tissus animaux, leur toxicité pour l'homme et les animaux, etc.

Malheureusement, certaines de ces recherches sont assez sujettes à caution, leurs auteurs manquant de connaissances préalables, scientifiques et techniques, sur les matières colorantes, connaissances indispensables pour mener à bien, d'une manière rigoureuse, de telles études.

Des publications hâtives ont été effectuées avec des colorants commerciaux dont on n'indique ni le fabricant ni la référence exacte, et dont il est par conséquent impossible de connaître la nature réelle, la constitution et le degré de pureté; aucunes analyses ni caractères d'identification ne figurent dans les mémoires, et cependant, on a publié, sur ces corps mal définis, des mesures très nombreuses de coefficients d'adsorption ou d'absorption, de conductibilité, etc., etc.

Les auteurs de ces travaux, avec une méconnaissance absolue des conditions de fabrication, de la chimie des matières colorantes, et de leurs emplois pratiques, étudient en effet des colorants sans autres désignations que, par exemple, les suivantes :

Bleu direct, bleu diamine, bleu Victoria, jaune diamine, violet

acide, vert acide, fuchsine, brun Bismarck, rouge diamine, violet diazol, brun direct, etc.

Or, comme le savent tous les techniciens, ces dénominations sont insuffisantes pour définir les colorants, et par suite, en valeur absolue, les mesures précises faites dans ces conditions ne possèdent qu'une utilité restreinte.

Ainsi, les spécialistes savent que, sous la rubrique *bleu direct*, il existe plusieurs colorants de constitutions différentes et définies, et un nombre assez grand de marques désignant des mélanges de concentrations variables.

Le *bleu diamine* désignait déjà, suivant les tables de Schultz de 1914, une douzaine environ de colorants différents. D'ailleurs, parmi ces colorants, quelques-uns se retrouvent dans les bleus directs et il n'est donc pas exclu qu'un même auteur, ayant étudié simultanément un bleu direct et un bleu diamine, sans les distinguer autrement, a pu travailler avec le même corps chimique, à des degrés de pureté différents! Même avec une désignation suffisante, il est bien rare que deux échantillons commerciaux soient identiques et absoluments purs, exempts d'isomères ou de charges minérales et organiques, ou de colorants de nuançage.

Sans multiplier outre mesure les très nombreux exemples analogues, on pourrait rappeler encore que certains colorants sont essentiellement des mélanges de plusieurs corps différents formés en même temps, dans la même réaction de préparation, et en proportions indéterminées. Tels sont par exemple, la fuchsine, le brun Bismarck ou vésuvine, le violet de gentiane (violet de méthyle, violet de Paris), les bleus de méthyle, les indulines, les nigrosines. etc...

On s'explique aisément les divergences qui peuvent résulter de l'emploi de colorants impurs et mal définis, et l'impossibilité de comparer les travaux d'auteurs différents ayant employé des colorants portant une même désignation.

Pour montrer à quel point il faut être prudent dans ce domaine, je citerai, à titre d'exemple, un travail sur l'adsorption des matières colorantes par le sulfate de baryum, chez lequel l'auteur ignorait absolument tout des conditions de préparation et d'emploi des colorants et de leurs propriétés. Dans une solution aqueuse de colorant, il introduisait des quantités équimoléculaires de chlorure de baryum et de sulfate de sodium, ce qui provoquait la précipitation de sulfate de baryum.

On mesurait spectrophotométriquement le colorant restant en solution et, par différence, le colorant adsorbé par le sulfate de baryum. On étudiait en outre l'influence d'un excès d'électrolyte, soit de chlorure de baryum, soit de sulfate de sodium. Les résultats s'interprétaient à l'aide de courbes et l'on calculait les coefficients de la formule d'adsorption de Freundlich.

Or, l'auteur avait opéré sur des colorants non purifiés et notamment des colorants acides, chargés de sulfate de sodium, ce dont il ne se doutait aucunement : d'où précipitation supplémentaire de sulfate de baryum lorsqu'il introduisait un excès de chlorure de baryum. En second lieu, plusieurs colorants acides étudiés, tels que le jaune

naphtol S, le vert acide (?) précipitent également par le chlorure de baryum à l'état de sels insolubles, comme il m'a été facile de m'en assurer sur les échantillons des colorants eux-mêmes. On avait donc trois phénomènes pouvant se passer simultanément, et comme aucune analyse ni mesure de solubilité des sels barytiques des colorants n'avaient été faites, on se demande quelle signification pouvaient avoir dans ces conditions les équations de Freundlich?

Des constatations surprenantes furent faites avec un colorant, dénommé par l'auteur, *Orangé G*. Ce prétendu orangé G ne présentait nullement les caractéristiques spectroscopiques indiquées dans la littérature, ce que l'auteur avait omis de vérifier. En réalité, comme il fut facile de le montrer, le produit était un mélange de ponceau G et d'orangé G, et l'on ne s'étonnera pas du tout, dans ces conditions, de voir l'auteur du travail en contradiction avec un autre expérimentateur au sujet de l'état du colorant en solution : il le trouvait colloïdal, alors que l'orangé G pur serait moléculaire. Bien entendu, le colorant était aussi chargé, de sorte que les courbes d'adsorption par le sulfate de baryum et les coefficients de la formule de Freundlich n'avaient plus de sens, surtout que l'un des colorants constituants du mélange précipitait lui-même par le chlorure de baryum, en excès, à l'état de sel barytique.

Les observations faites sur les autres colorants appelaient des remarques d'ordre identique.

On pourrait relever aisément une longue liste de travaux effectués avec la même absence de contrôle chimique, et il paraît opportun de rappeler les très justes observations d'un des maîtres de la chimie colloïdale, à propos des études sur les matières colorantes :

« On a généralement employé des produits commerciaux pour « ces préparations, c'est-à-dire des corps le plus souvent impurs... « Cette façon de procéder s'écarte des méthodes des chimistes qui « apportent le plus grand soin à employer des produits purs; c'est « là l'explication des contradictions sur l'état des solutions colloï- « dales des matières colorantes...

« Des travaux sur la chimie colloïdale des matières colorantes « pourront alors avoir une valeur scientifique s'ils sont conduits « avec des produits purs, puisque précisément sur ce terrain l'in- « fluence des impuretés s'exerce de façon remarquable... Il faut « encore ici mettre en évidence que sous des noms usuels... c'est « de matières différentes qu'il est question. Il est donc nécessaire, « si l'on veut éviter des erreurs, de désigner avec précision les « matières colorantes employées. » (Zsigmondy, *Traité de Chimie colloïdale*, édition française, 1926, p. 395.)

Il est éminemment souhaitable que, tant pour les recherches physicochimiques que pour les études physiologiques, les auteurs s'astreignent à n'employer que des matières colorantes *définies* et *pures*. Il y a préalablement à ces recherches une étude *chimique et analytique* très soignée à entreprendre, si l'on veut avoir des résultats ayant quelque signification, et surtout pouvoir comparer entre eux les résultats de différents expérimentateurs. Un exemple frappant nous est donné par le *bleu de méthylène*, pour lequel

MM. André Mayer et Nichita (1) ont trouvé des propriétés physiologiques entièrement différentes, suivant que le colorant contient ou non du chlorure de zinc.

J'ai personnellement eu l'occasion de constater, lors d'essais de toxicités de divers colorants, effectués avec l'aide obligeante du Docteur Lebailly, à Caen, des différences notables suivant l'origine des produits. Et il n'y a quelquefois pas d'autre solution, si l'on veut étudier un colorant, au point de vue physiologique ou physicochimique, que de le préparer soi-même! Dans cet ordre d'idées, je signalerai la très intéressante thèse soutenue en 1932, devant la Faculté des Sciences de Nancy, par M. Jean Serra, sur le pouvoir bactéricide des matières colorantes du triphénylméthane, sous les auspices de MM. Lasseur et Courtot.

On ne saurait donc trop conseiller à celui qui se spécialise dans l'étude des matières colorantes au point de vue colloïdal de suivre ces exemples et celui donné autrefois par Freundlich et ses élèves, et de se mettre ainsi en harmonie avec l'opinion exprimée dans la préface d'un livre récent sur les *Colloïdes et l'état colloïdal* (2). « il sera nécessaire d'accroître nos connaissances sur les colloïdes « par des observations précises et conduites avec une méthode « scientifique rigoureuse, ce qui n'a malheureusement pas été « toujours le cas dans ce domaine où, plus que partout ailleurs, « abondent les généralisations hâtives et les expériences mal définies, impossibles à reproduire avec les données consignées par « les auteurs ».

(Faculté des Sciences de Dijon. Laboratoire de Chimie appliquée.)

N° 119. — Action de la chaleur et des radiations ultra-violettes sur le fulminate de mercure; par M. PATRY et P. LAFFITTE.

(18.7.1932.)

Dans la première partie de ce mémoire nous avons établi les conditions de pression et de température réglant la déflagration du fulminate de mercure. De plus dans chaque intervalle de température nous avons étudié l'inflammation de la déflagration ou bien encore la superposition de ces deux phénomènes.

Dans la seconde partie nous avons signalé la formation d'un produit plus inflammable que le fulminate de mercure lui-même lorsqu'on chauffe celui-ci. Nous avons pu donner des renseignements sur la nature du retard à la déflagration.

Enfin, la troisième partie est consacrée à l'étude d'un produit de transformation du fulminate lorsqu'on soumet celui-ci à l'action des rayons ultra-violets. C'est un corps plus inflammable, mais moins explosif que le fulminate de mercure.

(1) André Mayer et Nichita, *Ann. Physiol.*, 1928, t. 4, p. 933; 1929, t. 5 p. 483.
(2) A. Boutaric.

I. — Aux températures inférieures à sa température d'inflammation, le fulminate de mercure se transforme en un produit jaune brun inerte. La formation de ce corps a été signalée pour la première fois par Hess et Dietl (1) qui l'obtenaient par chauffage du fulminate à 95° pendant 80 heures. Ensuite Hoitsema (2) obtint le même produit par chauffage à température lentement croissante ; il le considérait comme de l'oxyde de mercure.

Plus récemment Farmer (3) a fait une étude systématique de cette transformation aux températures comprises entre 60° et 100°. Il a montré d'une part, que la décomposition se produit d'autant plus rapidement que la température est plus élevée et, d'autre part, que les produits gazeux dégagés consistent à peu près uniquement en anhydride carbonique (0,52 molécule de CO^2 pour une molécule de fulminate). Le dégagement des gaz ne commence qu'après une *période d'initiation* pendant laquelle il se forme un catalyseur. La vitesse de dégagement gazeux est à peu près constante pendant la plus grande partie de la décomposition, malgré la diminution de la quantité de fulminate pur.

Farmer a exécuté ses expériences sous une pression de 5 mm. de mercure, mais il a cependant montré que la pression a peu d'influence sur ce phénomène. Le dégagement gazeux est un peu plus rapide dans le vide que sous la pression de 500 mm. de mercure.

Enfin, tout récemment Tammann et Kröger (4) dans un mémoire « sur la température d'explosion et la sensibilité au choc des explosifs liquides et solides » ont abordé cette question sans avoir eu apparemment connaissance du travail de Farmer. Ils considèrent le produit brun comme de l'oxyde de mercure obtenu par oxydation à l'air du fulminate. Les preuves expérimentales données à l'appui de leur conclusion ne semblent cependant pas suffisantes pour que l'on puisse mettre en doute les résultats de Farmer.

L'analyse du produit résiduel a été tentée par Langhans (5) qui a montré que la teneur en mercure passait de 70,4 0/0 (fulminate pur) à 76,4 0/0 en 72 heures à 82°. Le produit résultant est insensible à la flamme et l'augmentation de la teneur en mercure proportionnelle au temps. Langhans considère le résidu comme un mélange de composés mercureux et mercuriques.

Il nous a paru intéressant de reprendre les expériences de Farmer aux températures plus élevées (où le fulminate est susceptible de déflagrer) et d'étudier simultanément la déflagration et la décomposition lente. Nous avons fait cette étude en fonction de la température, de la pression et de la quantité d'explosif. A ce sujet on peut noter que l'effet de la pression sur la déflagration des explosifs n'a jusqu'à présent pour ainsi dire jamais été étudié expérimentalement d'une façon systématique. Cependant Garner et Gomm

(1) Hess et Dietl, Cf. Guttmann, Industrie der Explosivstoffe, 1895.
(2) Hoitsema, *Zeit. phys. Chem.*, 1896, t. **21**, p. 147.
(3) Farmer, *J. Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 174.
(4) Tammann et Kröger, *Z. anorg. Chem.*, 1928, t. **169**, p. 1.
(5) Langhans, *Z. ges. Schiess. Sprengst*, 1922, t. **17**, p. **122**, **131**, 150, 159.

viennent de montrer que dans le vide la température de détonation de l'*azoture de plomb*, N^6Pb, peut s'abaisser à 290° ou même 280°, alors qu'à la pression atmosphérique elle est voisine de 350°.

Le *dispositif expérimental* que nous avons utilisé consiste essentiellement en un bloc d'acier dans lequel est aménagée une cavité cylindrique de 2 cm de diamètre et de 13 cm de hauteur. La partie inférieure est chauffée électriquement à une température constante tandis que la partie supérieure est refroidie par un courant d'eau. L'explosif est maintenu dans cette partie supérieure froide jusqu'au moment choisi pour le projeter sur le fond de la cavité. Un couple thermo-électrique convenablement placé iudique la température à laquelle est porté le fond. On peut faire dans l'appareil un vide de 1/5 mm. de mercure environ. Un dispositif manométrique donne la pression dans la chambre d'explosion.

Dans une première série d'expériences nous avons utilisé une quantité de fulminate de 0,045 g. (constante à 5 0/0 près environ).

Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

1° Aux températures inférieures à 139°,5 on n'*obtient jamais l'inflammation*, quelle que soit la pression dans l'appareil. La décomposition commence après une période d'initiation. L'allure des courbes obtenues en portant les variations de la pression en ordonnées et les temps en abscisses est tout à fait semblable à celle publiée par Farmer. Il faut cependant noter que ce que celui-ci considère comme la fin de la décomposition est seulement un ralentissement considérable de la vitesse du dégagement gazeux. Nous n'avons en effet jamais constaté d'arrêt absolu de ce dégagement.

Nous avons essayé de déterminer la nature du produit résiduel. Pour cela nous avons étudié au cours d'un chauffage continu à 115-125° la variation de la teneur en mercure du fulminate décomposé :

a) Dans une première période, de 0 à 30 minutes (initiation), la teneur en mercure est constante et voisine de 70,4 0/0.

b) Dans une seconde période, de 30 à 160 minutes (décomposition) la teneur en mercure croît d une manière sensiblement proportionnelle au temps depuis 70,4 jusqu'à 77 0/0. Cette dernière teneur en mercure correspond à une perte de gaz carbonique voisine de celle indiquée par Farmer comme caractérisant la lin de la décomposition ; et en effet le dégagement gazeux est alors très lent.

c) En continuant de chauffer pendant 180 heures et en faisant des analyses toutes les 60 heures on constate que la teneur passe successivement à 79 0/0, puis 80,3 0/0 et enfin à 81,6 0/0. *Il ne s'agit donc à aucun moment d'un composé chimique bien défini.*

d) Si alors on chauffe le résidu à plus haute température (350° par exemple) il subit une transformation assez rapide. Sa couleur passe en quelques heures de la teinte jaune marron — que l'on peut comparer assez exactement à celle de la terre de Sienne — à

la teinte de la terre de Sienne brûlée. Enfin, si on continue le chauffage, la masse pulvérulente se fendille et sa couleur passe au jaune citron, puis au *blanc*.

La teneur en mercure d'un échantillon prélevé peu avant la transformation totale est de 72 0/0. Cette teneur est donc passée par un maximum. On peut noter que le produit final obtenu est très soluble dans les solutions d'iodure de potassium, mais peu dans celles de cyanure de potassium. Mais nous n'avons pu faire d'analyse complète de ce produit blanc final car même en partant d'assez fortes quantités de fulminate (10 g. environ) on n'en obtient qu'une masse minime (0,1 g. environ).

2° Pour les températures comprises entre 139°,5 et 172° il existe une *pression critique*, P_c, au-dessous de laquelle la déflagration n'est plus possible. Cette pression, toujours assez faible (inférieure à 45 mm. de mercure), décroît quand la température augmente, comme le montrent les valeurs portées dans le tableau I :

TABLEAU I.

Pression critique de déflagration du fulminate de mercure.

t° C.	145	160	167	172
P_c (mm.)	40	28	13	0,2

Aux pressions inférieures à P_c le fulminate subit une décomposition analogue à celle observée aux températures inférieures à 139°,5. Les caractères de cette décomposition sont toujours indépendants de la pression.

Les *retards d'inflammation* du fulminate de mercure sont indépendants de la pression pour les valeurs de celle-ci comprises entre la pression atmosphérique et une valeur un peu supérieure à la pression critique. Ils vont ensuite en croissant jusqu'à ce que la pression atteigne sa valeur critique.

TABLEAU II.

Décomposition et déflagration du fulminate de mercure.

	La déflagration	La décomposition
	commence après un temps	
P (mm.)	θ_1	θ_0
740	1 m. 30 s.	Sans décomposition préalable sensible
663	1 m. 30 s.	
600	1 m. 40 s.	
54	1 m. 50 s.	
43	1 m. 46 s.	
32	2 m. 25 s.	1 m. 40 s.
29	2 m. 40 s.	1 m. 40 s.
28	Pas de déflagration	1 m. 40 s. (décomp. terminée en 6 m. 30 s.)
23	Pas de déflagration	1 m. 40 s. (décomp. terminée en 6 m. 20 s.)
5	Comme pour P = 23 mm.	

Les *retards à la décomposition commençante* (période d'initiation) sont à chaque température inférieurs aux retards d'inflammation à la pression ordinaire et à la même température. Cependant au-dessous de 145° les retards d'inflammation croissent beaucoup plus vite que les retards à la décomposition et la différence devient alors très importante. Ainsi à 139°,5 la décomposition commence au bout de 9 minutes et l'inflammation n'a lieu qu'après 18 minutes seulement. Le tableau II donne le détail des résultats obtenus à 160°.

3° Aux températures supérieures à 172° l'inflammation se produit quelle que soit la pression dans l'appareil. Les retards d'inflammation r dépendent alors dans une certaine mesure de la pression. Le tableau III donne, à titre d'exemple, les résultats obtenus à 192°.

TABLEAU III.

Retards d'inflammation du fulminate à 192° C.

P (mm.)	r (sec.)	P (mm.)	r (sec.)
743	11	15	11
340	11	9	13
140	11	3,5	15
47	11	0,2	19

Les retards à l'inflammation restent indépendants de la pression jusqu'à des valeurs assez faibles et qui sont d'autant plus basses que la température est plus élevée. Ainsi à 220° les retards sont devenus les mêmes sous la pression atmosphérique et sous une pression de 0,2 mm. de mercure.

Une autre série d'expériences, faite en utilisant des quantités d'explosif voisines de 0,018 g., permet de se rendre compte de l'influence de la quantité de fulminate sur ces résultats En comparant avec les précédentes les valeurs obtenues dans ce cas on arrive aux conclusions suivantes :

1° L'allure générale des phénomènes ne dépend pas de la quantité d'explosif.

2° Aux températures et aux pressions où l'inflammation est possible les retards à l'inflammation varient fort peu avec la quantité d'explosif et dans tous les cas les différences observées ne sont pas systématiques.

3° La température minima où l'inflammation est possible sous la pression atmosphérique est d'autant plus élevée que la quantité d'explosif est plus faible. Ce résultat et le précédent sont d'accord avec ceux de Wöhler et Martin (6) pour les *azotures*.

4° La température minima où l'inflammation est possible sous une pression donnée est d'autant plus élevée que la quantité d'explosif est plus faible.

(6) WÖHLER et MARTIN, *Z. angew. Ch*, 1917, t. 30.

La nature du *milieu gazeux* n'a aucune influence sur la décomposition lente et l'inflammation, ceci contrairement aux idées de Tammann et Kröger (4). Nous avons effectivement fait à ce sujet un assez grand nombre d'expériences en utilisant l'oxygène et l'azote du commerce. Aux erreurs expérimentales près les résultats ont toujours été les mêmes.

Enfin on peut signaler que, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer, le *plomb-tétréthyle* abaisse la température minima d'inflammation ainsi que les retards d'inflammation du fulminate de mercure. C'est ainsi que la température minima d'inflammation du fulminate pur qui est de 130° environ est abaissée à 123° en présence de plomb-tétréthyle. Le retard d'inflammation n'est plus, dans ces conditions, que de 5 minutes au lieu d'être de plus d'une heure.

II. — Si on décompose *partiellement* sous l'action de la chaleur du fulminate de mercure, le produit obtenu est, après refroidissement, plus inflammable que le fulminate pur.

Nous avons étudié systématiquement ce phénomène en maintenant une coupelle contenant environ 0,3 g. de fulminate à une température constante t pendant un temps Θ. Dans une première série d'expériences, t est inférieure à la température minima d'inflammation. On prépare de cette façon une série d'échantillons correspondant à $\Theta = 3$, 5, 10, 15, 20 ..., etc., minutes de chauffage. Ceci fait on mesure à une température constante (et bien supérieure à la température d'inflammation) le retard à l'inflammation des divers échantillons. Le tableau IV donne les résultats obtenus à 183° avec un fulminate chauffé à 123°.

TABLEAU IV.

Retards d'inflammation à 183°.

Θ (min.)	r (sec.)	Θ (min.)	r (sec.)
0	20	35	4,5
3	19,5	45	3
5	19	60	2,5
10	17	80	2
15	14	100	2
20	10	157	2
25	8	180	non inflammable
30	6		

La transformation se produit dès le début du chauffage et est indépendante de la décomposition lente avec dégagement de gaz carbonique, précédemment étudiée. Cette dernière commence en effet bien après le début du chauffage (33 minutes à 123°). Le produit de la transformation est probablement un isomère ou un polymère du fulminate, car l'analyse assigne la même teneur en mercure à du fulminate pur et à un échantillon chauffé pendant 30 min. à 123°.

Afin de préciser la nature du retard à l'inflammation du fulminate de mercure nous avons, à diverses températures situées dans la

zone d'inflammation, fait l'expérience suivante. Une coupelle contenant du fulminate est chauffée à la température t pendant un temps θ_1. Après refroidissement on mesure le temps θ_2 nécessaire pour obtenir l'inflammation à cette même température t. Le tableau V donne les résultats obtenus à 187° et à 141°.

TABLEAU V.

Inflammation de fulminate préalablement chauffé.

$t = 187°$			$t = 141°$		
θ_1 (sec.)	θ_2 (sec.)	$\theta_1 + \theta_2$ (sec.)	θ_1 (min., sec.)	θ_2 (min. sec.)	$\theta_1 + \theta_2$ (min. sec.
0	16	16	0	15 m. 50 s.	15 m. 50 s.
5	14	19	6 m. 55 s.	13 m. 25 s.	20 m. 20 s.
10	11	21	11	12 m. 30 s.	23 m. 30 s.
13	9	22			

D'après ces résultats la somme $\theta_1 + \theta_2$ croît avec θ_1. Le retard à l'inflammation n'est donc pas uniquement consacré à la transformation du fulminate. Il est possible que, pendant le retard, la température de l'explosif s'élève au-dessus de celle du thermostat. Ce fait peut être dû à un caractère exothermique de la transformation.

Signalons enfin que, si on mélange un peu de fulminate pur à du produit jaune brun obtenu par décomposition complète, le mélange ainsi formé est moins inflammable que le fulminate pur, le produit de décomposition jouant le rôle de matière inerte.

III. — *Action des radiations ultra-violettes.*

En soumettant du fulminate de mercure, blanc ou gris, aux radiations d'une lampe à vapeur de mercure nous avons remarqué qu'au bout de quelques heures sa surface devient d'une couleur brun noirâtre quelle que soit la couleur initiale du fulminate. Le phénomène se produisant seulement à la surface, il est évidemment impossible d'obtenir un produit pur. Au bout d'un mois d'exposition, et en homogénéisant la masse chaque jour, on obtient un produit à peu près *noir*, auquel l'analyse assigne une teneur en mercure égale (aux erreurs d'expériences près) à celle du fulminate pur. Il semble donc que l'on se trouve encore en présence d'un cas d'isomérisation ou de polymérisation.

Ce produit a la même forme cristalline que le fulminate. Il est soluble dans les solutions d'hyposulfite de sodium avec réaction alcaline. La réaction de Brownsdon ne lui est cependant pas applicable car elle lui assigne une teneur en fulminate de 92 0/0 alors que la pureté du produit initial était 99,7 0/0. Il est également soluble dans les solutions de cyanure de potassium. Mais, contrairement au fulminate, il ne se dissout pas entièrement dans l'ammoniaque et avec la pyridine il y a formation d'un louche noirâtre.

Ce produit est bien plus inflammable que le fulminate, mais sous l'action d'un choc il semble qu'il déflagre plutôt qu'il ne détone.

Voici les retards d'inflammation comparés du fulminate blanc

pur et de ce même fulminate transformé en produit noir après une exposition de 10 jours aux radiations de la lampe à vapeur de mercure (tableau VI).

TABLEAU VI.

Retards d'inflammation du fulminate blanc et du fulminate exposé aux radiations ultra-violettes.

t° C		148,5	156	157,5	163	190	220	226	235
r (min. sec.)	Fulminate blanc	12 m.	—	—	4 m. 12 s.	19 s.	—	4 s.	—
	Fulminate décomposé	—	40 s.	32 s.	9 s.	—	0 s. 2	—	0

Chauffé avec précautions cette substance noire donne les mêmes produits de décomposition que le fulminate pur, mais la vitesse de décomposition est notablement plus grande.

(Faculté des Sciences de Nancy, Laboratoire de Chimie Minérale.)

ERRATUM

T. **51**, page 412, ligne 10 :

Au lieu de : Action de l'hydrogène sur le calcium *à haute température*

Lire : Action de l'hydrogène sur le calcium *à basse température*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 120. — Etude rœntgenographique de quelques borures; par G. ALLARD.

(17.3.1932.)

Etude aux rayons X, par la méthode des poudres, des borures alcalino-terreux, de terres rares et de thorium, dans le but de vérifier leur isomorphisme. Les résultats sont tout à fait conformes aux prévisions et permettent de déterminer la structure de ces borures : ils sont cubiques simples avec un atome de métal aux sommets de la maille et un octaèdre B^6 au centre.

Je dois à l'obligeance de M. L. Andrieux d'avoir pu étudier, par la méthode des poudres, la structure cristalline d'un certain nombre de borures répondant à la formule générale B^6M, où M représente l'un des métaux suivants : calcium, strontium, baryum, lanthane, cérium, néodyme, gadolinium, erbium, ytterbium, yttrium, thorium.

Cette étude présente un intérêt particulier, du fait que, comme l'a montré M. Andrieux, certains d'entre eux sont susceptibles de donner des cristaux mixtes en proportions variables (1); pour ceux-là, par exemple les borures de calcium et de cérium, l'isomorphisme est donc bien établi, et il était intéressant de rechercher si les autres borures présentaient cette même propriété d'isomorphisme, propriété qui devait être révélée par l'examen des clichés rœntgenographiques obtenus par la méthode des poudres, ces clichés devant être sensiblement superposables pour correspondre à un même arrangement cristallin avec des dimensions voisines des mailles.

Dans un travail antérieur (2), j'ai déjà étudié la structure du borure de thorium B^6Th. Les résultats obtenus indiquaient un réseau cubique simple ayant pour arête $a = 4{,}32$ Å et ne contenant qu'une seule molécule B^6Th par maille. Pour satisfaire à la symétrie cubique, on est obligé de placer les six atomes de bore aux sommets d'un octaèdre dont le centre coïncide avec le centre de la maille, l'atome de thorium étant placé soit au centre, soit aux sommets de la maille.

J'ai repris l'étude de ce borure de thorium en même temps que des autres borures, et, les mesures étant faites avec des appareils différents, j'ai obtenu des résultats très voisins des résultats pré-

(1) L. Andrieux, *Ann. de Chim.*, 1929, t. 10, p. 423.
(2) G. Allard, *C. R.*, 1929, t. 189, p. 108.

cédents : la seule différence est que l'arête 4,32 Å doit être remplacée par 4,15 Å.

En ce qui concerne les autres borures, les résultats sont ceux que l'on devait attendre : les clichés sont presque superposables, comme on pourra le voir sur la planche ci-jointe. Les légères différences sont attribuables à des dimensions légèrement variables de l'arête du cube élémentaire. Ces dimensions sont indiquées dans le tableau suivant :

		a	a'
Borure de	calcium B^6Ca	a = 4,10	a' 4,14
—	strontium B^6Sr	4,19	4,19
—	baryum B^6Ba	4,38	4,26
—	lanthane B^6La	4,16	4,13
—	cérium B^6Ce	4,12	4,13
—	néodyme B^6Nd	4,07	
—	gadolinium B^6Gd	4,12	
—	erbium B^6Er	4,05	
—	ytterbium B^6Yb	4,13	
—	yttrium B^6Y	4,07	
—	thorium B^6Th	4,15	

J'ai indiqué dans ce tableau les valeurs a' des arêtes obtenues par M. v. Stackelberg (3) pour les borures alcalino-terreux et les borures de lanthane et de cérium. Cet auteur aboutit à la même conclusion que moi en ce qui concerne l'arrangement possible des atomes dans la maille, et déduit en outre, de mesures d'intensités, la distance entre deux atomes de bore contigus ; cette distance serait de 1,17 Å, distance trop faible pour que l'atome de métal puisse se trouver au centre de l'octaèdre de bore : on doit donc le placer aux sommets de la maille, et le groupe B^6 semble ainsi avoir une individualité très nette.

Le tableau précédent montre une croissance très nette de l'arête quand on passe du calcium au strontium et au baryum. Par contre, on n'aperçoit pas de régularité dans le groupe des borures de terres rares, et d'ailleurs le domaine de variation est ici beaucoup plus resserré. Des mesures plus précises seraient sans doute nécessaires pour mettre en évidence une régularité qui peut d'ailleurs être masquée par des repliements de la série comme il s'en produit pour tant d'autres propriétés.

Quoi qu'il en soit, les résultats qui précèdent permettent d'affirmer que les borures étudiés sont tous isomorphes, comme M. Andrieux l'avait établi pour un certain nombre d'entre eux.

A titre d'exemple, je donne ci-dessous les résultats détaillés pour le borure de néodyme B^6Nd ; la première colonne donne la notation $(p\,q\,r)$ des plans réticulaires ; la seconde la valeur calculée θ_c des angles de diffraction, la troisième leur valeur mesurée θ_m ; enfin, dans une dernière colonne, je donne la valeur de $(a/d_{pqr})^2$, d_{pqr} étant l'équidistance mesurée des plans (pqr), expression qui, d'après la théorie, doit être égale à $p^2+q^2+r^2$. Ces indications sont relatives au rayonnement K_α du cuivre. Il existe en outre, sur le cliché, des raies correspondant à la radiation K_β, raies qui ne figurent pas sur ce tableau.

(3) STACKELBERG, *Z. Elektrochem.*, 1931, t. 37, p. 542

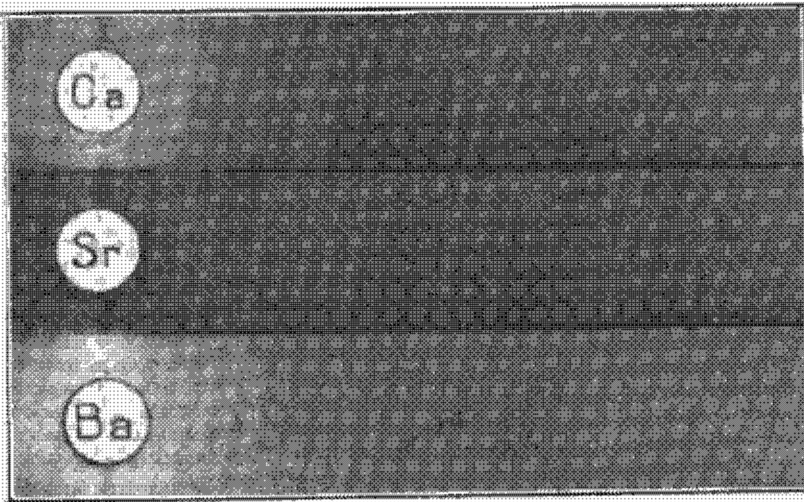


Photo 1.

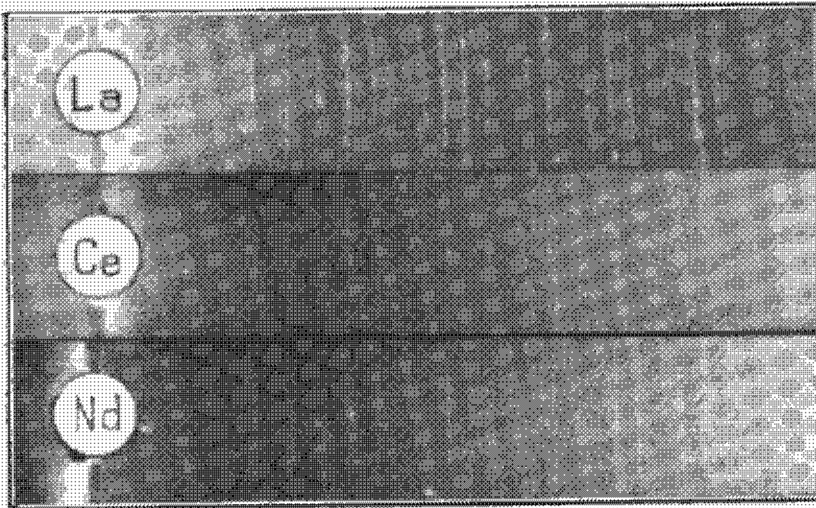
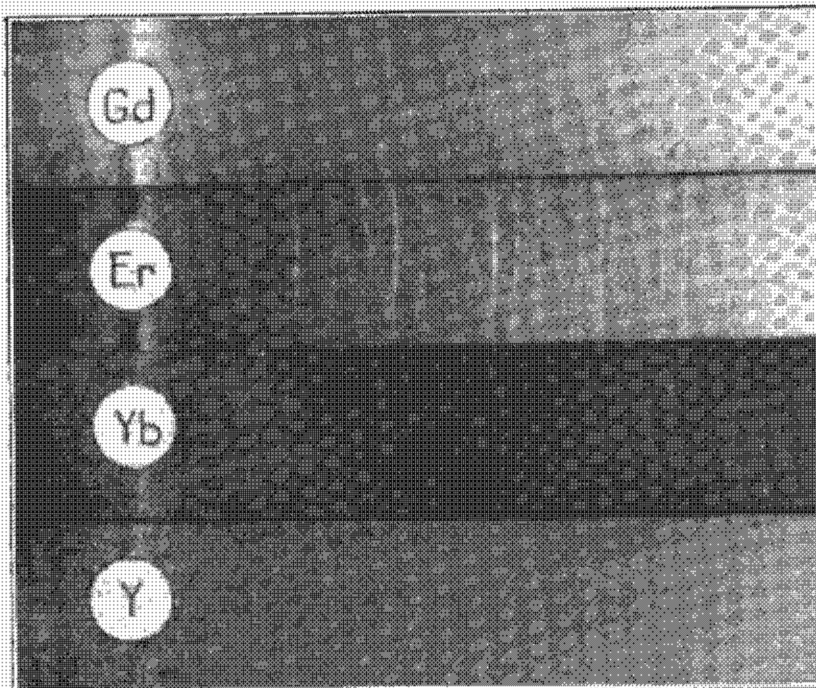


Photo 2.



Notation	θ_c	θ_m	$\left(\frac{a}{d_{pqr}}\right)^2$
100	10°,55'	10°,57'	1,004
110	15°,32'	15°,32'	2
111	19°,9'	(?)	
200	22°,15'	22°,7'	3,95
210	25°,3'	24°,54'	4,94
211	27°,38'	27°,28'	5,92
220	30°,4'	(?)	
221-300	32°,23'	32°,18'	7,94

Dans la colonne θ_m, deux raies sont remplacées par des points d'interrogation. Ce sont des raies qui sont presque inexistantes sur le cliché et trop pâles pour qu'on puisse faire un pointé sérieux.

N° 121. — Contribution à l'étude de la déaoxybenzoïne comme substance à méthylène actif; M. V. IONESCU et O. G. POPESCU.

(23.3.1932.)

Les réactions caractéristiques des substances à méthylène actif sont données aussi par la désoxybenzoïne. Ainsi la désoxybenzoïne réagit avec les aldéhydes aromatiques en donnant les arylidène-désoxybenzoïnes correspondantes ; de même elle peut donner aussi des produits d'addition avec les substances ayant un système conjugué hétérogène asymétrique, du type de la benzylidène-acétone, par exemple.

Mais tandis que les substances à méthylène actif du type β.β-dicarbonylique ne peuvent donner les produits de condensation et d'addition ci-dessus que sous l'action catalytique d'une base comme la pipéridine, au contraire, dans les mêmes conditions, la désoybenzoïne n'est capable de donner les réactions ci-dessus que sous l'action condensante de l'acide chlorhydrique ou des alcoolates alcalins. Il en résulte que la désoxybenzoïne est une substance dont l'activité du méthylène n'est pas très prononcée.

Avec les substances contenant un système conjugué héterogène asymétrique, elle donne, sous l'action de l'éthylate de sodium, des produits d'addition du type général $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5CO}{C^6H^5}{>}CH.CH(R).CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}$.

Dans certains cas l'action de la désoxybenzoïne sur les substances contenant les systèmes conjugués ci-dessus ne mènent pas aux produits d'addition correspondants, même sous l'intervention de l'éthylate alcalin; dans tous ces cas le caractère additif du système conjugué a été modifié et troublé par la greffe des différents substituants actifs autour du système conjugué.

Parmi les réactions caractéristiques des substances à méthylène actif, les plus importantes sont les suivantes :

a) La réaction de condensation avec les aldéhydes, avec élimination d'eau et formation d'un dérivé contenant une double liaison éthylénique, qui dans certains cas est particulièrement active, conformément au schéma :



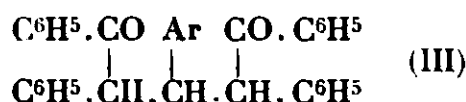
b) La propriété de donner des produits d'addition avec les substances α-céto-éthyléniques.

Ces deux réactions sont données aussi par la désoxybenzoïne. En effet, comme on le sait, la désoxybenzoïne réagit, sous l'action condensante de l'acide chlorhydrique gazeux, avec les aldéhydes aromatiques, en donnant les arylidène-désoxybenzoïnes correspondantes (1) du type (I); dans certains cas on isole aussi le dérivé chloré de l'hydroarylidène-désoxybenzoïne correspondante (II), qui se forme comme produit intermédiaire (1) :



En réalité, dans la plupart des cas, l'arylidène-désoxybenzoïne isolée constitue un mélange de deux ou même trois stéréoisomères (2).

La formation des arylidène-désoxybenzoïnes peut avoir lieu aussi sous l'action condensante des alcalis alcooliques ou de l'éthylate de sodium (3); mais dans ces conditions le rendement en substance est petit, à cause de la formation des arylidène-marones III, qui prennent naissance par un phénomène de réaction superposé à celui de la formation de l'arylidène-désoxybenzoïne correspondante :



La formation des dérivés de la marone ci-dessus, ainsi que les réactions données avec quelques dérivés α-céto-éthyléniques (4), notamment du type de la benzylidène-acétophénone (5), nous montre le caractère additif de la désoxybenzoïne.

Toutes ces dernières réactions, — qui montrent la propriété que possède la désoxybenzoïne de fournir des produits d'addition, — peuvent être exprimées, comme l'a montré l'un de nous (6), comme

(1) A. Klages et E. Knoevenagel, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 447; H. Stobbe et K. Niedenzu, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3897; A. Klages et F. Tetzner, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 3965; H. Stobbe et F. J. Wilson, *Ann. Chem.*, 1910, t. **374**, p. 237; J. Thiele et P. Ruggli, *Ann. Chem.*, 1912, t. **393**, p. 61; B. K. Singh et J. K. Mazumdar, *Chem. Soc.*, 1919, t. **115**, p. 824.

(2) H. Stobbe et F. J. Wilson, *loc. cit.*

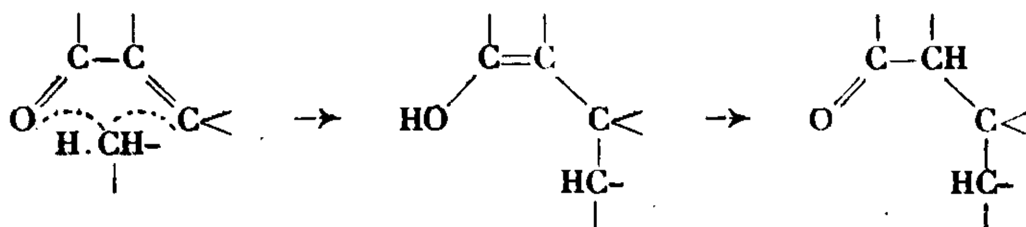
(3) E. Knoevenagel et R. Weissgerber, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 441.

(4) E. Knoevenagel, *Ann. Chem.*, 1894, t. **281**, p. 49; E. Knoevenagel et R. Weissgerber, *loc. cit.*; E. Knoevenagel, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2128; A. Rabe, *Ann. Chem.*, 1908, t. **360**, p. 265; H. Meerwein, *J. prakt. Chem.*, 1918, t. **97**, p. 225.

(5) E. Knoevenagel, *Ann. Chem.*, 1894, t. **281**, p. 49.

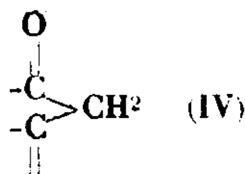
(6) M. V. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1925, t. **3**, p. 18.

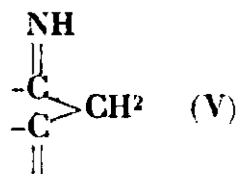
des phénomènes d'addition des substances à méthylène actif aux systèmes conjugués hétérogènes asymétriques, conformément au schéma :



Du moment que la désoxybenzoïne montre les caractères d'une substance à méthylène actif, l'étude plus approfondie de cette substance mérite d'être poursuivie, dans le cadre de nos connaissances actuelles, sur les substances à méthylène actif ; ces connaissances se détachent des études antérieures faites par l'un de nous, lesquelles peuvent être résumées comme suit :

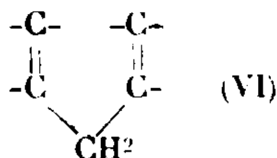
• Les phénomènes de réaction, et par conséquence ceux d'addition, des substances à méthylène actif sont dus au caractère ionogène de ces substances ou de leurs dérivés métalliques. Dans le cas où ce caractère est assez prononcé, le phénomène de réaction a lieu sous l'action catalytique d'une base comme la pipéridine, la diéthylamine, l'ammoniaque, ou même directement sans l'intervention de ces catalyseurs. A cette catégorie appartiennent les substances à méthylène actif qui possèdent une structure β.β-non saturée des types IV ou V :

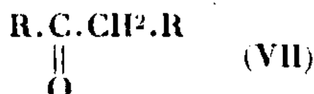




Les substances suivantes appartiennent à ces types de dérivés : l'éther malonique, l'éther acétylacétique, l'acétylacétone, la benzoylacétone, l'indanedione, la phényl- et la diméthyldihydrorésorcine, la phényl-méthyl-pyrazolone, l'acide barbiturique, la bindone, etc.

Si le caractère ionogène de la substance à méthylène actif est très peu prononcé, ou même s'il ne se manifeste pas, les phénomènes d'addition ont lieu seulement sous l'action de l'alcoolate alcalin ou des alcalis. Dans tous ces cas, l'intervention de l'atome métallique dans le processus d'addition est absolument nécessaire. A cette catégorie appartiennent les substances comme l'indène, le fluorène, les cétones méthylées et méthylénées, c'est-à-dire les substances appartenant aux dérivés β.β-diéthyléniques VI ou aux dérivés du type VII :





Dans le cas de ces types de dérivés, la mobilité de l'hydrogène méthylénique est plus petite et n'atteint pas d'une manière visible une forme ionisable, parce que les groupements atomiques non saturés du voisinage sont plus restreints comme nombre et plus faibles comme intensité.

De ce point de vue, les phénomènes d'addition des substances à méthylène actif aux systèmes conjugués hétérogènes asymétriques, permettent de grouper ces substances en deux catégories, à savoir :

a) Une catégorie de substances à méthylène actif dans lesquelles l'atome d'hydrogène méthylénique est ionisé, pouvant donner naissance à des phénomènes d'isomérie d'ionisation spontanée (à deux formes tautomères en équilibre) ; les substances de cette catégorie appartiennent aux types IV et V.

b) Une catégorie de substances à méthylène actif dans lesquelles l'atome d'hydrogène méthylénique appartient aux types VI et VII, c'est-à-dire une catégorie de substances dans lesquelles le phénomène d'isomérie d'ionisation ne se manifeste pas. »

D'accord avec ces conclusions, la désoxybenzoïne est une substance dont le méthylène actif est réduit comme intensité et qui appartient donc au type VII. En effet :

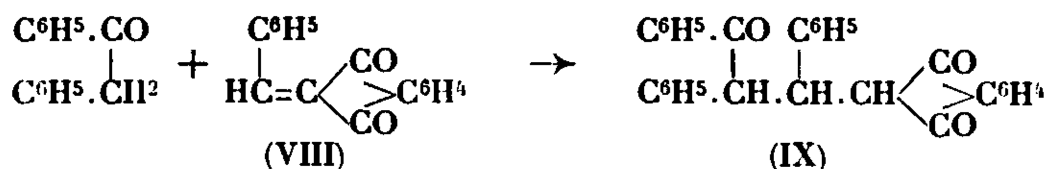
A. La condensation de la désoxybenzoïne avec les aldéhydes n'est possible, comme on l'a vu, que sous l'action des agents condensants comme l'acide chlorhydrique gazeux ou les alcalis alcooliques. Sous l'action catalytique de la pipéridine, la condensation des aldéhydes avec la désoxybenzoïne n'est pas possible, comme cela arrive dans le cas de l'éther malonique, de l'éther acétylacétique, de l'indanedione, de la diméthyldihydrorésorcine, de la phényl-méthyl-pyrazolone et d'autres substances à méthylène actif des types IV et V. En effet, les essais de condensation de l'anisaldéhyde, du pipéronal, et du *p*-diméthylamino-benzaldéhyde avec la désoxybenzoïne en milieu alcoolique et avec de la pipéridine comme catalyseur, ne nous ont pas mené aux produits de réaction correspondants, même dans le cas où la durée de l'ébullition des composants a été prolongée pendant 4 et même 5 heures. Dans tous ces cas nous avons récupéré les produits mis en œuvre (7). Cette durée de l'ébullition est beaucoup trop grande dans le cas de la condensation des substances à méthylène actif des types IV et V avec les aldéhydes ; dans beaucoup de cas la condensation a lieu à froid et quelquefois même il n'y a pas besoin de l'intervention catalytique de la pipéridine. De ce point de vue, la désoxybenzoïne appartient aux substances du type VII ; en accord avec cette classification on peut aussi citer l'analogie des

(7) En chauffant la désoxybenzoïne et l'aldéhyde *p*-diméthylamino-benzoïque dans l'alcool avec de la pipéridine pendant 12 heures, KAUFMANN (*D. ch. G.*, t. 50, p. 687) a obtenu l'arylidène-désoxybenzoïne correspondante; mais ces conditions sont tout autres que celles nécessaires dans le cas des substances des types IV et V, la durée de la réaction étant bien supérieure aux quelques minutes nécessaires pour la condensation de n'importe quel aldéhyde avec les substances des types IV et V.

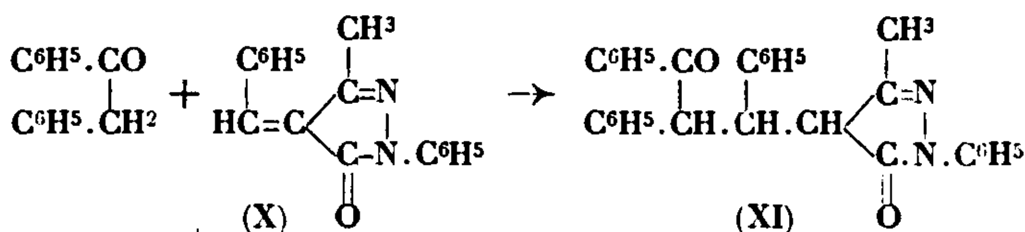
conditions de formation des arylidène-acétones, arylidène-acétophénones, etc.

B. De même la capacité d'addition de la désoxybenzoïne aux substances contenant des systèmes conjugués hétérogènes asymétriques est petite; ainsi l'addition aux substances ci-dessus, dans les conditions dans lesquelles a lieu l'addition des dérivés des types IV et V, n'est possible que dans quelques cas. En effet, en solution alcoolique et en présence de la pipéridine comme catalyseur, les différentes substances des types IV et V donnent facilement, par ébullition au bain-marie, les produits d'addition correspondants, avec les substances suivantes : l'oxyde de mésityle (8), l'éther benzylidène-acétylacétique (9), la benzylidène-indanedione (10), la benzylidène-acétone (11) et la benzylidène-phényl-méthyl-pyrazolone (11).

Dans les mêmes conditions, à la suite des essais que nous avons entrepris, la désoxybenzoïne ne mène aux produits d'addition qu'avec la benzylidène indanedione VIII pour donner la benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione IX, conformément à l'équation :



et avec la benzylidène-phényl-méthyl-pyrazolone (12), conformément au schéma :



En échange, dans les mêmes conditions, la désoxybenzoïne ne donne pas un produit d'addition avec l'oxyde de mésityle, l'éther benzylidène-acétylacétique ou la benzylidène-acétone; dans ces cas nous avons récupéré les produits non transformés, mis en réaction.

Par contre, sous l'action de l'éthylate de sodium, la désoxybenzoïne donne facilement des produits d'addition avec toutes les substances ci-dessus.

Les conditions de travail qui nous ont permis d'isoler les pro-

(8) M. V. Ionescu, *Zentral Blatt*, 1928, t. 1, p. 694.

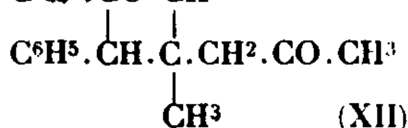
(9) M. V. Ionescu, *Zentral Blatt*, 1927, t. 1, p. 603.

(10) M. V. Ionescu, *Zentral Blatt*, 1927, t. 1, p. 603; M. V. Ionescu et St. Secareanu, *Zentral Blatt*, 1927, t. 1, p. 601; M. V. Ionescu, *Zentral Blatt*, 1927, t. 2, p. 69.

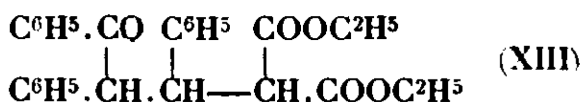
(11) M. V. Ionescu, *Zentral Blatt*, 1928, t. 1, p. 694.

(12) Substance obtenue par E. Knoevenagel, *D. ch. G.*, t. 36, p. 2128, par l'addition de la désoxybenzoïne à la benzylidène-phényl-méthyl-pyrazolone, sous l'action de l'éthylate de sodium.

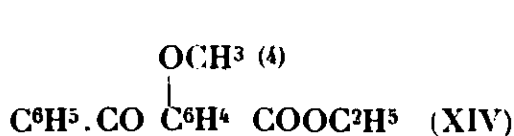
duits d'addition correspondants sont pour tous ces cas les suivantes : on traite la solution alcoolique froide ou chaude du mélange moléculaire de la désoxybenzoïne et de la substance contenant le système conjugué, avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium (en calculant une mol. d'éthylate pour une mol. de désoxybenzoïne); on laisse ensuite reposer un temps qui varie selon le cas et on traite avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique jusqu'à faible acidité. Dans ces conditions on sépare le produit de la réaction et on le purifie. Ainsi nous avons pu obtenir, en dehors des produits d'addition de la désoxybenzoïne qui ont été obtenus dans l'alcool avec de la pipéridine comme catalyseur, les produits qui n'avaient pu être obtenus sous l'action catalytique de la pipéridine. Ces produits d'addition, inconnus jusqu'à présent, sont les suivants :

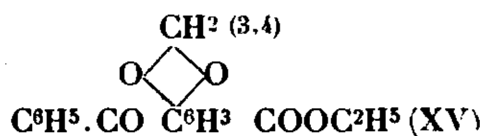
Désoxybenzoïne-mésityloxyde.
F. 193-195°.



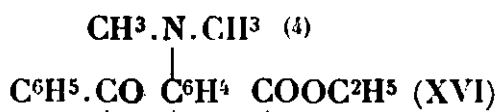
Benzylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle.
F. 129-130°



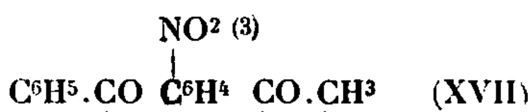

Anisylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle. F. 127-129°.




Pipéronylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle. F. 112-114°.



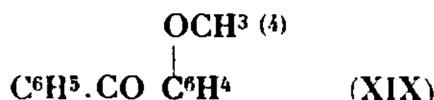

p-Diméthylamino-benzylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle. F. 149-151°.



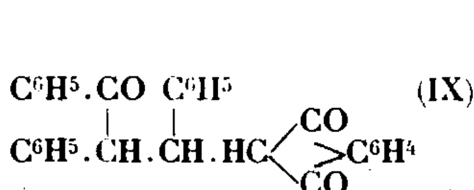

m-Nitro-benzylidène-désoxybenzoïne-acétylacétate d'éthyle. F. 167-169°.



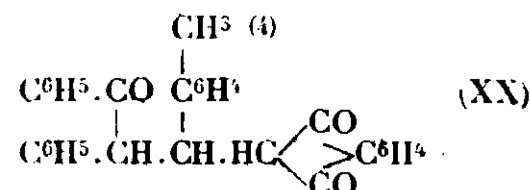

Benzylidène-désoxybenzoïne-acétone.
F. 209-211°.



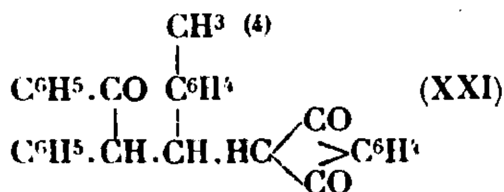

Anisylidène-désoxybenzoïne-acétone.
F. 195-196°.



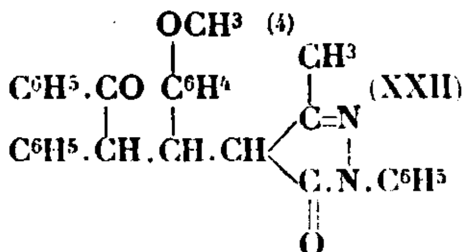

Benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione. F. 188-190°.



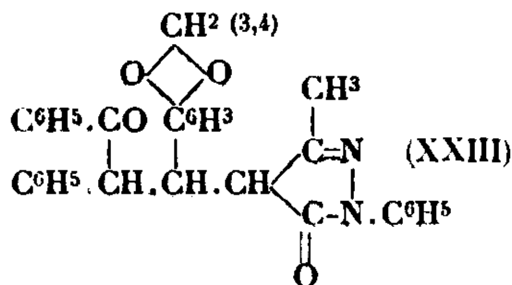

p-Tolylidène-désoxybenzoïne-indanedione.
F. 151-153°.



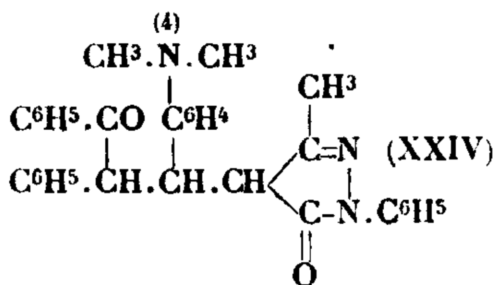
Anisylidène-désoxybenzoïne-indanedione. F. 144-146°



Anisylidène-désoxybenzoïne-phényl-méthyl-pyrazolone. F. 200-202°.

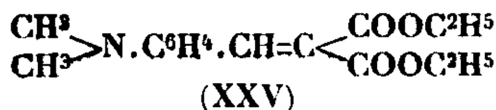


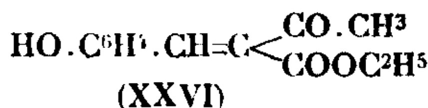
Pipéronylidène-désoxybenzoïne-phényl-méthyl-pyrazolone. F. 206-207°.



p-Diméthylamino-benzylidène-désoxybenzoïne-phényl-méthyl-pyrazolone. F. 201-202°.

Pour obtenir ces produits d'addition il a fallu préparer préalablement les produits nécessaires aux réactions d'addition. Parmi ces produits, le *p*-diméthylaminobenzylidène-malonate d'éthyle XXV et le *m*-oxybenzylidène-acétylacétate d'éthyle XXVI étaient inconnus jusqu'à présent :





Parmi les différents individus d'une même classe de substances, contenant un système conjugué, nous avons constaté que l'aptitude de la désoxybenzoïne à former des produits d'addition en présense de l'éthylate de sodium est différente. Pour la classe des arylidène-malonates d'éthyle, la facilité de formation et d'isolement des produits d'addition XIII, XIV, XV et XVI est la même, dans tous ces cas, le rendement des produits d'addition obtenus étant du même ordre de grandeur. Pour la classe des arylidène-phényl-méthyl-pyrazolones, on peut remarquer la même chose ; en effet, on peut obtenir les produits d'addition XI, XXII. XXIII et XXIV avec la même facilité.

Mais dans le cas des autres classes de substances, cette aptitude est différente ; en effet, dans la classe des arylidène-acétones et des arylidène-indanediones, dont le prototype est le dérivé VIII, on remarque facilement cette différence dans l'aptitude d'addition de la désoxybenzoïne. En général, pour les différents individus de la même classe, cette aptitude décroît du dérivé benzylidénique jusqu'au dérivé *p*-diméthylamino-benzylidénique, si l'ordre de ces individus est le suivant : dérivé benzylidénique ; dérivé anisylidénique ; dérivé pipéronylidénique ; dérivé *p* diméthylamino-benzylidénique.

En effet, pour la classe des arylidène-acétones et des arylidène-

indanediones, l'aptitude de la désoxybenzoïne à donner des produits d'addition, même sous l'action de l'éthylate de sodium, va jusqu'aux dérivés pipéronylidéniques.

Tous ces faits expérimentaux sont en accord avec des faits antérieurs, qui ont permis à l'un de nous d'arriver à la conclusion suivante :

Les propriétés additives des différents individus d'une même classe de substances sont modifiées au fur et à mesure que croît l'effet perturbateur des différents substituants greffés sur la molécule type de la classe (13).

Dans le cas des substances appartenant aux différentes classes étudiées par nous, l'effet perturbateur des différents substituants croît du dérivé benzylidénique au *p*-diméthylaminobenzylidénique ; du point de vue optique, cet effet se traduit par une intensification de la couleur des substances du jaune-pâle jusqu'au rouge.

Le fait que l'aptitude réactionnelle de la désoxybenzoïne est presque la même pour les différents types de la classe des arylidène-malonates d'éthyle, ne doit pas être interprété comme une contradiction à ce que l'on a dit plus haut; au contraire, si l'on tient compte de la couleur des différents types de la classe des arylidène-malonates d'éthyle, nous comprendrons facilement que dans ce cas l'effet perturbateur des mêmes constituants est plus petit pour cette classe, de façon que la couleur du *p*-diméthyl-amino-benzylidène-malonate d'éthyle est comparable à celle de l'anisylidène-indanedione ou de l'anisylidène-acétone. Les mêmes observations sont valables pour la classe des arylidène-phényl-méthyl-pyrazolones, où l'effet perturbateur des substituants sur le noyau chromogène est aussi petit.

Partie expérimentale.

I. *Action des aldéhydes aromatiques (benzoïque, anisique, pipéronylique et p-diméthylamino-benzoïque) sur la désoxybenzoïne, en présence de pipéridine comme catalyseur.*

A la solution chaude de 3 g. de désoxybenzoïne et de la quantité équimoléculaire d'aldéhyde dans 20 cm^3 d'alcool absolu, on ajoute 3 gouttes de pipéridine et on fait bouillir pendant 4 heures. Ensuite on neutralise la solution avec de l'acide acétique cristallisable et on la refroidit. On obtient ainsi la désoxybenzoïne non transformée (même P. F., même facies cristallin). Dans ces conditions la condensation de la désoxybenzoïne avec les aldéhydes aromatiques ci-dessus n'a donc pas lieu.

II. *Action de la désoxybenzoïne sur les substances contenant un système conjugué hétérogène asymétrique, en solution pipéridino-alcoolique.*

A la solution bouillante de 3 g. de benzylidène-indanedione, (ou respectivement 2 g. de benzylidène-phényl-méthyl-pyrazolone),

(13) M. V. Ionescu. *Bull. Soc Sc. Cluj*, 1927, t. 3, p. 353.

dans l'alcool absolu, on ajoute la quantité équimoléculaire de désoxybenzoïne et 4 à 5 gouttes de pipéridine, et on fait bouillir au réfrigérant à reflux pendant 4 heures.

a) Dans le cas de la benzylidène-indanedione, le produit d'addition IX se sépare pendant l'ébullition à l'état de pureté, de sorte qu'un simple lavage à l'alcool sur le filtre est suffisant. La benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione IX ainsi obtenue se présente en cristaux de couleur crême-pâle, fondant à 188-190°. Rendement 1,7 g.

Analyse (Pregl). — Subst., 0,005402 g. ; CO^2, 0,016560 g., H^2O, 0,002432 g. — Trouvé : C 0/0, 83,60 ; H 0/0, 5,00. — Calculé pour $C^{30}H^{22}O^3$: C 0/0, 83,72 ; H 0/0, 5,12.

Propriétés. — Cette substance se dissout dans les alcalis alcooliques, à froid ou à chaud, avec une coloration jaune-orangée caractéristique pour les dérivés de monosubstitution de l'indanedione.

b) Dans le cas de la benzylidène-phényl-méthyl-pyrazolone, le dérivé d'addition XI se sépare par refroidissement de la solution alcoolique acidulée avec quelques gouttes d'acide acétique. Par cristallisation dans l'alcool la substance devient pure, incolore, fondant à 211-212°. Elle est identique à la benzylidène-désoxybenzoïne-phényl-méthyl-pyrazolone obtenue par E. Knoevenagel dans d'autres conditions (14). Nous faisons la remarque que cette substance fond à 212° et non à 201°, comme l'indique Knoevenagel.

c) Dans le cas de l'action de la désoxybenzoïne sur l'éther benzylidène-acétylacétique, la benzylidène-acétone et l'oxyde de mésityle, l'expérience nous a montré que, dans ces conditions, l'addition n'a pas lieu. Dans tous ces cas on isole les substances mises en réaction non transformées.

III. *Condensation de l'aldéhyde p-diméthyl-amino-benzoïque avec le malonate d'éthyle en présence de pipéridine comme catalyseur. Formation du p-diméthylaminobenzylidènemalonate d'éthyle XXV.*

A la solution chaude de 10 g. de *p*-diméthylaminobenzaldéhyde (1 mol.) et de 10,7 g. d'éther malonique (1 mol.) dans 20 cm³ d'alcool absolu, on ajoute 10 gouttes de pipéridine et on fait bouillir au réfrigérant à reflux pendant 12 heures ; on acidule ensuite la solution avec quelques gouttes d'acide acétique et on refroidit. La substance déposée est purifiée par cristallisation dans le minimum d'alcool. Le *p*-diméthylamino-benzylidène-malonate d'éthyle XXV, ainsi purifié se présente en cristaux de couleur jaune-verdâtre, fondant à 111-112°. Rendement 6 g.

Analyse. — I. Subst., 0,1074 g. ; CO^2, 0,2585 g. ; H^2O, 0,0705 g. ; II. Subst. ; 0,1035 g. ; CO^2, 0,2513 g. ; H^2O, 0,0682 g. ; III. Subst., 0,013728 g. ; 0,61 cm³ N^2 sec à 21° et 744 mm. — Trouvé : I. C, 0/0, 65,64 ; H 0/0. 7,29 ; II. C 0/0, 66,23 ; H 0/0, 7,33 ; III. N 0/0, 4,95. — Calculé pour $C^{16}H^{21}O^4N$: C 0/0, 65,98 ; H 0/0, 7,21 ; N 0/0, 4,81.

(14) E. Knoevenagel, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 2128.

IV. *Condensation de l'aldéhyde m-oxybenzoïque avec l'acétylacétate d'éthyle en présence de pipéridine comme catalyseur, à froid. Formation du m.oxybenzylidène-acétylacétate d'éthyle (XXVI).*

A la solution refroidie de — 5° à — 10° de 10,7 g. d'éther acétylacétique (1 mol.) et de 10 g. d'aldéhyde *m*-oxybenzoïque (1 mol.) dans 10 cm³ d'alcool absolu, on ajoute 10 gouttes de pipéridine et on laisse reposer à la même température pendant 48 heures. Le produit déposé est filtré et purifié par une cristallisation dans le minimum de benzène. L'éther *m*-oxybenzylidène-acétylacétique pur se présente en fines aiguilles presque incolores, fondant à 138-140°, Rendement 14 g.

Analyse. — I. Subst., 0,0880 g.; CO^2, 0,2149 g.; H^2O, 0,0466 g. II. Subst., 0,0988 g.; CO^2, 0,2406 g.; H^2O, 0,0525 g. — Trouvé : I. C 0/0, 66,60; H 0/0, 5,88. II. C 0/0, 66,41; H 0/0, 5,90. — Calculé pour $C^{13}H^{14}O^4$: C 0/0, 66,67; H 0/0, 5,98.

Propriétés. — La substance est facilement soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique cristallisable et dans le chloroforme à froid, et dans le benzène à chaud; elle est de même soluble dans l'eau bouillante.

V. *Addition de la désoxybenzoïne aux substances contenant un système conjugué hétérogène asymétrique, sous l'action de l'éthylate de sodium.*

A la solution froide des quantités équimoléculaires de désoxybenzoïne (2 à 5 g.) et de substance contenant le système conjugué, dans l'alcool absolu, on ajoute une solution alcoolique froide d'éthylate de sodium (environ 1,5 atomes-g. de Na) et on laisse reposer le mélange pendant 15 minutes en général (15).

Dans le cas où la substance contenant le système conjugué est difficilement soluble dans l'alcool à froid (16), on la dissout dans une solution alcoolique bouillante d'éthylate de sodium, puis on ajoute la désoxybenzoïne et on continue à chauffer pendant 30 minutes (17).

Le produit de la réaction est traité avec un excès d'eau, puis acidulé faiblement avec de l'acide chlorhydrique. La masse séparée (18) est filtrée, lavée à l'eau et séchée, puis purifiée en géné-

(15) Dans le cas de l'oxyde de mésityle, la réaction doit être prolongée pendant 6 à 7 heures, dans celui du *p*-diméthylaminobenzylidène-malonate d'éthyle pendant 2 heures, dans celui de la benzylidène-acétone pendant 30 minutes et dans celui de l'anisylidène-acétone pendant 24 heures.

(16) Les arylidène-indanediones et les arylidène-phényl-méthyl-pyrazolones.

(17) Dans le cas de la *p*-diméthylaminobenzylidène-phényl-méthyl-pyrazolone, on doit chauffer pendant une heure.

(18) Dans le cas de l'action de la désoxybenzoïne sur la *p*-diméthyl-aminobenzylidène-phényl-méthyl-pyrazolone, l'acide chlorhydrique ne précipite pas le produit de la réaction; pour le précipiter, la solution acidulée doit être traitée avec une solution saturée de carbonate d'ammonium.

ral (19) par cristallisation dans l'alcool (20) ou l'acide acétique crist. (21). Rendement 25-50 0/0, à l'exception de quelques cas, où le rendement décroît jusqu'à 2,5 0/0 (22).

Première observation. — Dans le cas de l'action de la désoxybenzoïne sur la benzylidène- et l'anisylidène-acétone, le produit de la réaction contient, à côté des dérivés d'addition correspondants XVIII et XIX, la triphényl-, ou respectivement l'anisyl-diphényl-cyclohexanone. Pour isoler ces dernières substances, le produit de la réaction est bouilli avec de la benzine et filtré immédiatement à chaud. Sur le filtre reste insoluble la benzylidène-, ou respectivemen l'anisylidène-acétone, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Par refroidissement de la solution limpide de benzine, les cyclohexanones correspondantes se séparent. Elles seront étudiées sous peu.

Seconde observation. — Le produit d'addition de la désoxybenzoïne avec le *p*-diméthylaminobenzylidène-malonate d'éthyle contient du *p*-diméthylamino-benzylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle XVI, accompagnée de la δ-lactone de cette substance. Cette δ-lactone est séparée du dérivé d'addition XVI par cristallisation dans la benzine. Le dérivé XVI se sépare le premier; par concentration à petit volume de la benzine débarrassée de l'éther déposé, on obtient la δ-lactone, qui sera étudiée sous peu.

Troisième observation. — Dans les conditions de réaction ci-dessus l'addition de la désoxybenzoïne à la pipéronylidène-, à la *p*-diméthylaminobenzylidène-acétone, à la pipéronylidène- et à la *p*-diméthylaminobenzylidène-indanedione n'a pas lieu.

Produit d'addition de la désoxybenzoïne avec :

1. L'*oxyde de mésityle* : *Dérivé XII* : $C^{20}H^{22}O^{2}$ (F. 193-195°).

I. Subst., 0,1150 g.; CO^2, 0,3432 g.; H^2O, 0,0790 g. II. Subst., 0,1102 g.; CO^2, 0,3288 g.; H^2O, 0,086 g. — Trouvé : I. C 0/0, 81,39; H 0/0, 7,73. II. C 0/0, 81,37; H 0/0, 7,42. — Calculé : C 0/0, 81,63; H 0/0, 7,48.

2. *Benzylidène-malonate d'éthyle* : *Dérivé XIII* : $C^{28}H^{28}O^{5}$ (F. 129-130°).

I. Subst., 0,0868 g.; CO^2, 0,2387 g.; H^2O, 0,0482 g. II. Subst., 0,0881 g.; CO^2, 0,2441 g.; H^2O, 0,0498 g. — Trouvé : I. C. 0/0, 75,43; H 0/0, 6,20. II. C 0/0, 75,56; H 0/0, 6,28. — Calculé : C 0/0, 75,68, H 0/0, 6,30.

3. L'*anisylidène-malonate d'éthyle* : *Dérivé XIV* : $C^{29}H^{30}O^{6}$ (F. 127-129°).

I. Subst., 0,1000 g.; CO^2, 0,2684 g.; H^2O, 0,0542 g. II. Subst., 0,0946 g.;

(19) Voir la première et la seconde observation.

(20) Produits d'addition de la désoxybenzoïne avec : l'oxyde de mésityle, le benzylidène-, l'anisylidène- et le pipéronylidène-malonate d'éthyle, le *m*-nitrobenzylidène-acétylacétate d'éthyle et l'anisylidène-phényl-méthyl-pyrazolone.

(21) Produits d'addition de la désoxybenzoïne avec : la benzylidène-, la *p*-tolylidène- et l'anisylidène-indanedione, la pipéronylidène- et la *p*-diméthylaminobenzylidène-phényl-méthyl-pyrazolone.

(22) Dans le cas de l'action de la désoxybenzoïne sur l'oxyde de mésityle et sur l'anisylidène-acétone.

CO^2, 0, 2556 g.; H^2O, 0,0530 g. — Trouvé : I. C /0, 73,20; H 0/0, 6,02. II. C 0/0, 73,68; H 0/0, 6,21. — Calculé : C 0/0, 73,54; H 0/0, 6,33.

4. Le *pipéronylidène-malonate d'éthyle* : *Dérivé XV* : $C^{29}H^{28}O^7$ (F. 112-114°) :

I. Subst., 0,0890 g.; CO^2, 0,2334 g.; H^2O, 0,0451 g. II. Subst., 0,0867 g. CO^2, 0,2266 g.; H^2O, 0,0445 g. — Trouvé : I. C 0/0, 71,52; H 0/0, 5,63. II. C 0/0, 71,28; H 0/0, 5,70. — Calculé : C 0/0, 71,31; H 0/0, 5,74.

5. Le *p-diméthylaminobenzylidène-malonate d'éthyle* : *Dérivé XVI* : $C^{30}H^{33}O^5N$ (F. 149-151°) :

I. Subst., 0,004835 g.; CO^2, 0,013082 g.; H^2O, 0,002970 g. II. Subst., 0,002830 g.; CO^2, 0,007640 g.; H^2O, 0,001750 g. III. Subst., 0,018410 g.; 47 cm^3 N^2 sec à 16° et 725 mm. — Trouvé : I. C 0/0, 73,79; H 0/0, 6,82. II. C 0/0, 73,62; H 0/0, 6,87. III. N 0/0, 2,81. — Calculé : C 0/0, 73,92; H 0/0, 6,77; N 0/0, 2,83.

6. Le *m-nitrobenzylidène-acétylacétate d'éthyle* : *Dérivé XVII* : $C^{27}H^{25}O^6N$ (F. 167-169°) :

I. Subst., 0,003615 g.; CO^2, 0,009348 g.; H^2O, 0,001823 g. II. Subst., 0,004820 g.; CO^2, 0,012445 g.; H^2O, 0,002480 g. III. Subst., 0,025380 g.; 0,74 cm^3 N^2 sec à 21° et 721 mm. — Trouvé : I. C 0/0, 70,52; H 0/0, 5,33. II. C 0/0, 70,41; H 0/0 5,71. III. N 0/0, 3,13. — Calculé : C 0/0, 70,59; H 0/0, 5,45; N 0/0, 3,05.

7. La *benzylidène-acétone* : *Dérivé XVIII* : $C^{24}H^{22}O^2$ (F. 209-211°) :

I. Subst., 0,0796 g.: CO^2, 0,2470 g.; H^2O, 0,0455 g. II. Subst., 0,0848 g.; CO^2, 0,2641 g.; H^2O, 0,0496 g. — Trouvé : I. C 0/0, 84,62; H 0/0, 6,34 II. C 0/0, 84,07; H 0/0, 6,48. — Calculé : C 0/0, 84,21; H 0/0, 6,43.

8. L'*anisylidène-acétone* : *Dérivé XIX* : $C^{25}H^{24}O^3$ (F. 195-196°) :

I. Subst., 0,002723 g.; CO^2, 0,008022 g.; H^2O, 0,001430. II. Subst., 0,003850 g.; CO^2, 0,011400 g.; H^2O, 0,002287 g. — Trouvé : I. C 0/0, 80,34; H 0/0, 5,83. II. C 0/0, 80,75; H 0/0, 6,60. — Calculé C 0/0, 80,64; H 0/0, 6,44.

9. La *benzylidène-indanedione* : *Dérivé IX* : $C^{30}H^{22}O^3$ (F. 188-190°) :

I. Subst., 0,1816 g.; CO^2, 0,5568 g.; H^2O, 0,0804 g. II. Subst., 0,1556 g CO^2, 0,4788 g.; H^2O. 0,0750 g. — Trouvé : I. C 0/0, 83,62; H 0/0, 4,92. II. C 0/0, 83,92; H 0/0, 5,35. — Calculé : C 0/0, 83,72; H 0/0, 5,12.

10. La *p tolylidène-indanedione* : *Dérivé XX* : $C^{31}H^{24}O^3$ (F. 151-153°) :

I Subst., 0,1740 g ; CO^2, 0,5340 g.; H^2O, 0,0853 g. II. Subst., 0,1702 g.; CO^2, 0,5216 g.; H^2O, 0,0838 g. — Trouvé : C 0/0, 83,70; H 0/0, 5,44. II. C 0/0, 83,58; H 0/0, 5,47. — Calculé : C 0/0, 83,78; H 0/0, 5,40.

11. L'*anisylidène-indanedione* : *Dérivé XXI* : $C^{31}H^{24}O^4$ (F. 144-146°).

I. Subst., 0,0855 g.; CO^2, 0,2527 g.; H^2O, 0,0402 g. II. Subst., 0,0951 g.; CO^2, 0,2816 g.; H^2O, 0,0462 g. — Trouvé : I. C 0/0, 80,60; H 0/0, 5,22. II C 0/0, 80,75; H 0/0, 5,40. — Calculé : C 0/0, 80,87; H 0/0, 5,22.

12. L'*anisylidène-phényl-méthyl-pyrazolone* : *Dérivé XXII* : $C^{32}H^{28}O^3N^2$ (F. 200-202°) :

I. Subst., 0,002370 g.; CO^2, 0,006865 g.; H^2O, 0,001260 g. II. Subst., 0,002970 g.; CO^2, 0,008545 g.; H^2O, 0,001600 g. III. Subst., 0,013420 g.; 0,70 cm^3 N^2 sec à 16° et 732 mm. — Trouvé : I. C 0/0, 78,99; H 0/0, 5,90. II. C 0/0, 78,46; H 0/0, 5,98. — III. N 0/0, 5,82. — Calculé : C 0/0, 78,79; H 0/0, 5,73; N 0/0, 5,73.

13. La *pipéronylidène-phényl-méthyl-pyrazolone* : *Dérivé XXIII* : $C^{32}H^{26}O^4N^2$ (F. 206-207°) :

I. Subst., 0,001870 g.: CO^2, 0,005250 g.; H^2O, 0,000892 g. II. Subst., 0,003205 g.; CO^2, 0,008955 g.; H^2O, 0,001535 g. III. Subst., 0,01040 g.; 0,52 cm^3

N^2 sec à 17° et 739 mm. — Trouvé : I. C 0/0, 76,51; H 0/0, 5,24. II. C 0/0, 76,20; H 0/0, 5,32. III. N 0/0, 5,71. — Calculé : C 0/0, 76,49; H 0/0, 5,18; N 0/0, 5,58.

14. La *p-diméthylaminobenzylidène-phényl-méthyl-pyrazolone* : *Dérivé XXIV* : $C^{33}H^{31}O^2N^3$ (F. 201-202) :

I. Subst., 0,005150 g.; CO^2, 0,014915 g.; H^2O, 0,002730 g. II. Subst., 0,002422 g.; CO^2, 0,007000 g.; H^2O, 0,001395 g. III. Subst, 0,009480 g.; 0,715 cm^3 N^2 sec à 16° et 733 mm. — Trouvé : I. C 0/0, 78,98; H 0/0, 5,89. II. C 0/0, 78,82; H 0/0, 6,40. III. N 0/0, 8,50. — Calculé : C 0/0, 79,04; H 0/0, 6,18; N 0/0, 8,38.

[Institut de Chimie de l'Université de Cluj (Roumanie.)]

N° 122. — Sur le poids atomique du potassium extrait des graines de pois; par Vitalia CHLOPIN et Mme PASVIK-CHLOPIN.

(2.4.1932.)

Malgré le grand nombre de travaux sur l'importance biologique du potassium, son rôle dans les manifestations de la vie n'est point clair jusqu'à présent et les opinions des savants à ce sujet sont très divergentes. Dans les derniers temps on a tenté d'expliquer la nécessité du potassium pour la vie par sa radioactivité, surtout en partant des idées et des expériences du professeur Zwaardemaker qui a démontré que dans certains cas le potassium peut être remplacé par d'autres éléments radioactifs, en quantités équiradioactives. Ses résultats sont contestés par Zondek (1), Ellinger (2) et J. et R. F. Loeb (3) et d'autres.

Le problème du potassium du point de vue de la biologie est encore loin de sa solution et continue d'attirer l'attention des savants. L'étude qui fait l'objet de la présente note a été entreprise pour vérifier l'hypothèse de M. W. Vernadsky émise dans la notice publiée en 1926 dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.*, d'après laquelle *les organismes vivants possèdent la propriété de séparer les isotopes qui sont nécessaires au fonctionnement normal de leurs organes.*

Pour l'objet de notre travail nous avons choisi le potassium des graines de pois, partant des considérations suivantes :

1° La présence du potassium est indispensable à la vie; 2° il y a deux isotopes du potassium, dont seulement l'isotope lourd, de poids atomique 41, est radioactif et chargé par conséquent d'énergie libre qui est peut-être nécessaire à la vie ; 3° les graines de pois ont été choisies car l'on pouvait s'attendre à l'accumulation de l'isotope radioactif dans les cellules donnant naissance aux germes, c'est-à-dire dans les graines.

2,5 kg. de graines de pois sèches furent brûlées à basse tempéra-

(1) S. G. Zondek, *Biochem. Z.*, 1921, t. 121, p. 76.
(2) Ph. Ellinger, *Z. Physiol. Chem.*, 1921, t. 116, p. 266.
(3) R. F. Loeb, *J. gen. physiol.*, 1920, t. 3, p. 229. — Jacques Loeb, *Ibid.*, 1920, t. 3, p. 237.

ture et ont donné environ 90 g. de cendres. Après avoir essayé les différentes méthodes d'extraction du potassium, nous nous sommes arrêtés à la méthode suivante. La cendre des graines fut lessivée par l'eau et l'on en sépara par filtration tous les sels insolubles. La solution fut évaporée à sec au bain-marie, et le résidu fut traité par l'acide chlorhydrique dilué auquel on ajoutait un peu de chlorure de baryum pour convertir le sulfate de potassium en chlorure. On filtra le sulfate de baryum, ajouta de l'acide perchlorique à la solution filtrée et évapora au bain-marie jusqu'à ce que les vapeurs de l'acide perchlorique cessassent de se dégager. On laissa refroidir et reprit le résidu par de l'alcool à 96° contenant 0,2 0/0 d'acide perchlorique. Après avoir décanté, on répéta le traitement par l'alcool, on filtra à travers une plaque en verre (Schott, Iéna) et on lava à plusieurs reprises par le même mélange d'alcool à 96°. contenant 0,2 0/0 d'acide perchlorique et, à la fin, deux fois à l'alcool absolu. On sécha le perchlorate de potassium obtenu à 120° C. Le perchlorate de potassium ainsi reçu fut purifié par plusieurs cristallisations à l'eau chaude et soumis ensuite à une analyse spectroscopique. On ne put déceler, même des traces, des métaux : sodium, rubidium, césium et calcium.

Pour la détermination du poids atomique du potassium extrait des graines de pois nous avons choisi la méthode suivante (4). Le perchlorate de potassium pur obtenu (environ 20 g.) fut divisé en deux parties : 1° 10 g. de perchlorate de potassium furent placés dans plusieurs nacelles de porcelaine et chauffés, dans un tube de verre dur, dans un four électrique à une température d'environ 350°, dans un courant d'acide chlorhydrique soigneusement séché jusqu'à la transformation du perchlorate de potassium en chlorure. La température fut alors poussée peu à peu à 600° et le traitement par l'acide chlorhydrique gazeux continué encore pendant deux heures. Le chlorure de potassium obtenu fut dissous dans de l'eau chaude, la solution obtenue évaporée ensuite à sec dans un creuset de platine, puis le résidu chauffé à la température de fusion pendant une demi-heure. Après avoir refroidi, on reprit par l'eau chaude, évapora à demi-volume, puis laissa refroidir et sépara le chlorure de potassium cristallisé par décantation et sécha à la température de 400° jusqu'à poids constant.

2° La seconde partie du perchlorate de potassium fut convertie en chlorure de potassium par simple chauffage jusqu'à la température de fusion, pendant deux heures et demie (5). Après refroidissement nous avons traité le sel fondu comme précédemment, le chlorure de potassium obtenu fut séché à la température de 400° jusqu'à constance du poids.

Dans les deux échantillons de chlorure de potassium préparés suivant ces deux méthodes, nous avons déterminé le poids atomique du potassium en fixant le rapport entre ClK pris et ClAg résultant. La quantité de ClAg résultant fut estimée par voie gravimétriqne. La sensibilité de la balance était de 0,0001 g. La précision de notre

(4) O. Hönigschmid et Sachtleben, *Z. anorg. Chem.*, 1929, t. 178, p. 1.
(5) Arthur Lamb et John Marden, *J. Am. chem. Soc.*, 1912, t. 34, p. 812.

détermination du poids atomique ne fut pas très grande et l'erreur possible pouvait atteindre ± 0,03, par conséquent nous n'avons pas entrepris la correction de nos résultats pour le vide.

Parallèlement nous avons déterminé le poids atomique du potassium dans un échantillon de chlorure de potassium (*Kahlbaum pro Analysis mit garantieschein*). Pour le calcul nous avons pris 107,88 pour le poids atomique de l'argent et 35,457 pour celui du chlore. Les résultats de nos déterminations sont exposés dans le tableau ci-dessous :

Potassium des graines de pois			Potassium ordinaire (Kahlbaum)		
ClK (en g.)	ClAg (en g.)	Poids atomique	ClK (en g.)	ClAg (en g.)	Poids atomique
0,5211	1,0017	39,11	1,0781	2,0724	39,11
0,4632	0,8907	39,08	0,1531	1,2566	39,04
0,2949	0,5676	39,01	0,6331	1,2178	39,06
0,4894	0,9410	39,09			
0,4871	0,9364	39,10			39,07 ± 0,02
		39,08 ± 0,018			

Nous avons essayé en plus l'effet photographique du chlorure de potassium extrait des graines de pois et nous l'avons comparé à l'effet photographique du chlorure de potassium ordinaire. Aucune différence sensible entre ces deux actions ne put être observée.

Les résultats obtenus par nous montrent clairement que le potassium extrait des graines de pois possède, entre les limites des erreurs de la méthode employée, le même poids atomique que le potassium ordinaire.

En faisant la révision des déterminations du poids atomique du potassium extrait des organismes végétaux, nous pouvons formuler les résultats obtenus dans le tableau suivant :

Auteurs	Organisme végétal	Poids atomique moyen du potassium	Limites des variations
F. H. Loring et J. C. Druce (*)	Pomme de terre	40,5	40,4-40,59
H. H. Lowry (**)	Graines de coton	39,111	± 0,013
—	Farine de froment	39,091	± 0,016
J. G. C. Druce (***)	Tiges de pomme de terre.	40,52	40,8-40,06
—	Arbre mort	39,11	
—	Graines de lupin	40,67	
—	Potassium métallique	39,04	
Heller et Wagner (****)	Chlorure de potassium provenant du perchlorate de potassium de Kahlbaum.	30,08	39,07-30,09
—	Feuilles de betterave.	39,08	39,08-39,11
—	Schlempekohle	39,15	39,14-39,17
V. Chlopin et M. Basvik-Chlopin.	Graines de pois	39,08	± 0,018
— —	Potassium ordinaire de Kahlbaum	39,07	± 0,02

(*) F. H. Loring et J. C. Druce, *Chem. News*, t. 140, p. 24 (1930).
(**) H. H. Lowry, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 52, p. 4332 (1930).
(***) J. G. C. Druce, *Chem. News*, t. 142, p. 33 (1931).
(****) Heller et C. L. Wagner, *Z. anorg., Chem.*, t. 200, p. 105 (1931).

Il est évident, d'après ce tableau, que tous les savants qui se sont occupés de la détermination du poids atomique du potassium extrait de différentes plantes, à l'exception de F. H. Loring et

J. C. Druce, ont trouvé, entre les limites des erreurs possibles, le poids atomique normal. Les résultats normaux obtenus par ces derniers auteurs pourraient s'expliquer peut-être par la présence dans leur échantillon de chlorure de potassium de quelques composés organiques isomorphes avec le chlorure de potassium. Dans nos échantillons de perchlorate et de chlorure de potassium, qui d'après l'analyse spectroscopique furent trouvés tout à fait purs, nous avons pu déceler, par exemple, des quantités notables de perchlorate et de chlorure de triméthylamine. Cette impureté n'est entièrement éliminée qu'à la température de fusion du chlorure de potassium. En résumé, on peut dire que *dans aucun des cas étudiés jusqu'à présent il n'a été possible de constater la séparation des isotopes du potassium par les organismes vivants au cours de leur vie.*

Cependant, les expériences faites jusqu'à présent ne permettent pas de considérer l'hypothèse de M. W. Vernadsky comme réfutée, pour les raisons suivantes :

1° Toutes les déterminations faites jusqu'à présent au sujet du poids atomique du potassium extrait des organismes vivants, ne sont pas assez exactes pour démontrer une variation des quantités relatives des deux isotopes du potassium telle que l'a atteint G. v. Hevesy (6) dans ses expériences.

2° Le potassium ne forme pas, autant que nous sachions, des complexes organiques stables ; par suite la participation du potassium dans des cycles vitaux fermés, n'admettant pas l'échange permanent avec le milieux extérieur, est moins probable que celle du fer et du magnésium. Dans ce cas l'isotope radioactif du potassium s'accumule peut-être dans les plantes seulement pendant certaines périodes de leur vte.

3° A la fin de 1930, G. P. Baxter et Allen-Douglas Bliss (7) ont publié un travail sur le poids atomique du plomb extrait du kolm, seul minerai d'uranium d'origine organique (biogène), dans lequel ils ont trouvé le poids atomique du plomb égal à 206,013, tandis que le poids atomique du plomb extrait de l'uraninite pure fut trouvé par Hönigschmid égal à 206,046. Pour expliquer le poids atomique bas du plomb extrait du kolm, Baxter a supposé que pendant la formation du kolm la séparation des deux isotopes de l'uranium s'est effectuée par un procédé organique, et que la famille de l'actinium, l'actino-plomb y compris, n'entre pas dans ce minerai d'uranium. Baxter tente de vérifier cette hypothèse en déterminant le poids atomique de l'uranium extrait du même minerai, mais les résultats de ses déterminations sont malheureusement inconnus jusqu'à présent. Il nous paraît plus rapide et facile d'exécuter tout simplement une analyse radiologique dudit minerai, c'est-à-dire de déterminer la présence ou l'absence de l'actinium.

Tout de même il faut signaler une autre explication possible du

(6) G. v. Hevesy, *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 838.

(7) Baxter et Allen-Douglas Bliss, *J. Am. chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 4848. — Holmes, Arthur « The age of the earth », *Bull. Nation. Research Council*, 1931, n° 80, p. 300. Washington.

poids atomique anormal du plomb extrait du kolm. Cette explication s'appuie sur l'hypothèse que le plomb d'uranium et le plomb d'actiuium possèdent des poids atomiques égaux, c'est-à-dire que la famille de l'actinium provient de l'un des deux isotopes de l'uranium connus : UI et UII. Selon cette hypothèse le poids atomique un peu trop élevé du plomb de l'uraninite s'explique en admettant que dans ce cas le plomb de l'uraninite fut contaminé par le plomb ordinaire de poids atomique 207,12. Les derniers résultats spectroscopiques d'Aston (8) par rapport aux isotopes de l'uranium ne sont pas en contradiction avec cette dernière hypothèse.

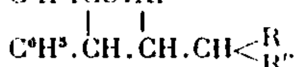
N° 123. — Contribution à l'étude de la désoxybenzoïne comme substance à méthylène actif. (IIe note); par M. V. IONESCU et O. G. POPESCU.

(19.4.1932.)

A côté des produits d'addition que la désoxybenzoïne donne, sous l'action de l'éthylate de sodium, avec les substances contenant un système conjugué hétérogène asymétrique, il se forme aussi dans quelques cas des produits de transformation plus avancé par cyclisation et élimination d'eau.

De même, dans le cas de la benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione, nous avons préparé quelques produits de transformation, qui assurent la constitution de cette substance.

Le caractère ionogène de la désoxybenzoïne résulte des réactions de substitution des dérivés désoxybenzoïniques du type général :



$C^6H^5.CO.Ar$

$C^6H^5.CH.CH.CH<^{R}_{R'}$.

En effet, sous l'action des substances à méthylène actif, le composant désoxybenzoïnique de ces dérivés peut être déplacé par substitution. Mais, ces réactions de substitution ayant le caractère des réactions d'équilibre, l'isolement du dérivé formé par déplacement de la désoxybenzoïne n'est possible que dans le cas où ce produit est le moins soluble.

De même, les dérivés monosubstitués de la désoxybenzoïne qui sont du type général ci-dessus peuvent être décomposés sous l'action de l'acide sulfurique concentré froid, la réaction s'orientant, dans ce cas également, dans le sens de la formation du produit le plus insoluble.

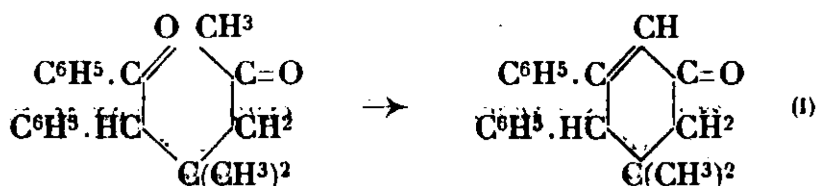
Produits de transformation des dérivés d'addition de la désoxybenzoïne aux substances contenant un système conjugué hétérogène asymétrique.

Dans une note antérieure (1), nous avons montré que sous l'action de l'éthylate de sodium, la désoxybenzoïne donne des produits d'addition avec les substances suivantes contenant un système

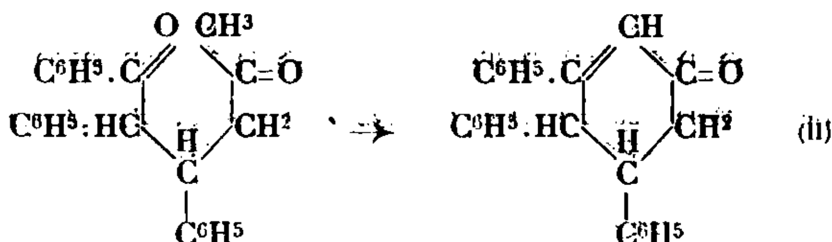
(8) ASTON, *Nature*, 1931.
(1) Ce *Bull.*, 1932, t. 51, p. 1215.

conjugué : l'oxyde de mésityle, le benzylidène-, l'anisylidène-, le pipéronylidène- et le *p*-diméthylamino-benzylidène-malonate d'éthyle, le *m*-nitro-benzylidène-acétylacétate d'éthyle, la benzylidène- et l'anisylidène-acétone, la benzylidène-, la *p*-tolylidène- et l'anisylidène-indanedione, l'anisylidène-, la pipéronylidène- et la *p*-diméthylaminobenzylidène-phényl-méthyl-pyrazolone.

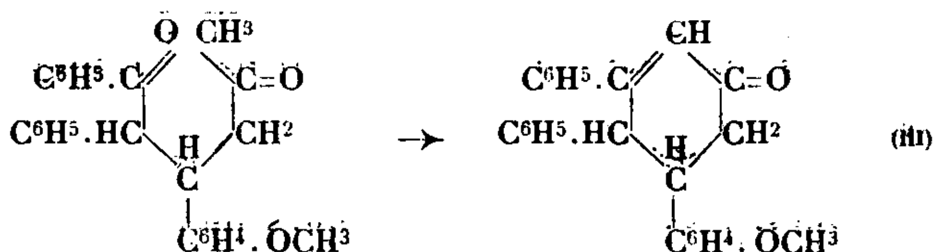
A côté des produits d'addition obtenus avec les substances ci-dessus, nous avons isolé dans quelques cas aussi leurs produits de transformation. Ainsi, à côté des produits d'addition de la désoxybenzoïne avec l'oxyde de mésityle, la benzylidène- et l'anisylidène-acétone, nous avons isolé, dans les mêmes réactions, leurs produits correspondants de transformation par cyclisation et élimination d'eau, à savoir les dérivés (I), (II) et (III). Ces produits de transformation, inconnus jusqu'à présent, fondent respectivement à 128-131° (I), 139-140° (II) et 137-139° (III). :



Diphényl-diméthyl-cyclohexénone. F. 128-131°.



Triphényl-cyclohexénone. F. 139-140°.



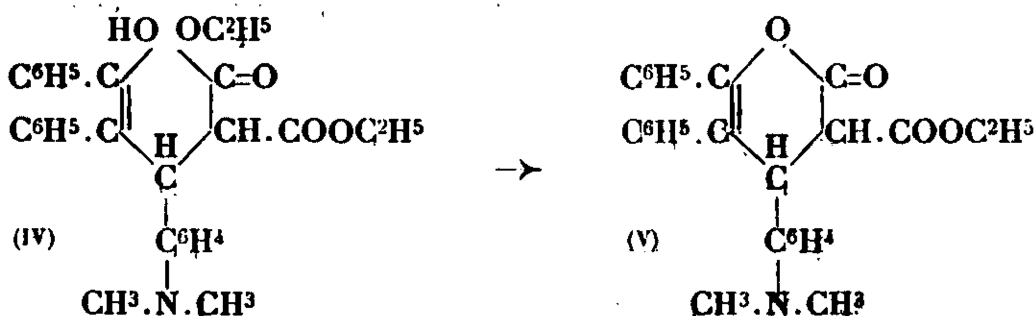
Anisyl-diphényl-cyclohexénone. F. 137-139°.

La formation des dérivés (I), (II) et (III) a lieu facilement, le phénomène de cyclisation ci-dessus, étant caractéristique, comme l'ont montré Rabe et Borsche (2), pour toutes les dicétones méthylées ou méthylénées.

Outre le *p*-diméthylaminobenzylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle (IV), obtenu par l'addition des composants sous l'action de l'éthylate de sodium, nous avons encore isolé dans la même réac-

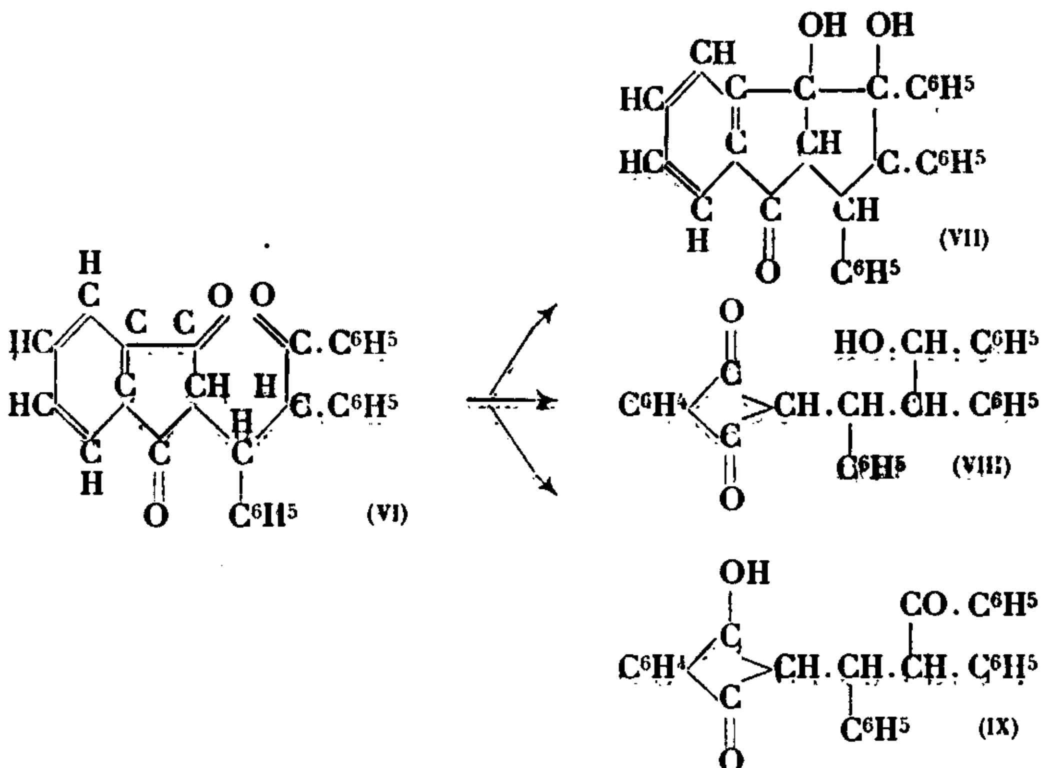
(2) Rabe, *Ann. Chem.*, 1900, t. 313, p. 164. — Borsche, *Ann. Chem.*, 1910, t. 375, p. 156.

tion une petite quantité d'une substance jaune (F. 164-166°) qui, d'après la composition centésimale correspond à la δ-lactone (V) :



A cause de la petite quantité de substance isolée, l'étude plus approfondie de ce dérivé, par d'autres transformations, n'a pas été possible.

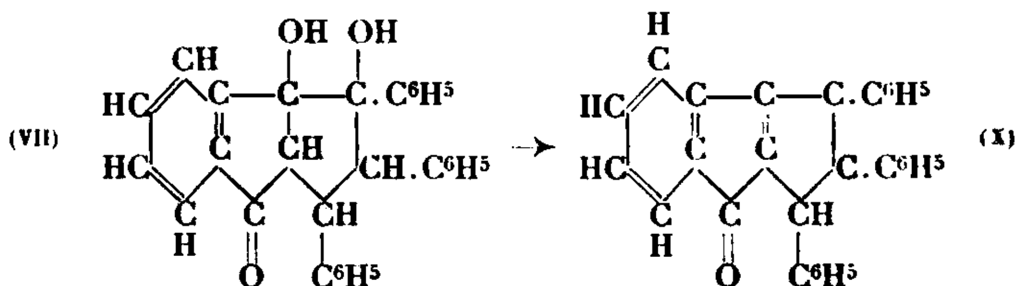
En dehors des produits de transformation ci-dessus, formés dans les réactions mêmes d'addition de la désoxybenzoïne, nous avons soumis la benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione à quelques transformations. Ainsi, par réduction de la benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione (VI) avec du zinc et de l'acide acétique cristallisable bouillant, on obtient un produit incolore (F. 83°) qui correspond à un dérivé du type (VII), (VIII) ou (IX) :



D'après son comportement chimique, ce produit a la constitution (VII). En effet :

a. Le produit de réduction ne présente plus les propriétés des dérivés de monosubstitution de l'indanedione (coloration jaune ou orangée dans les solutions alcooliques de potasse), ce qui exclue la constitution (VIII).

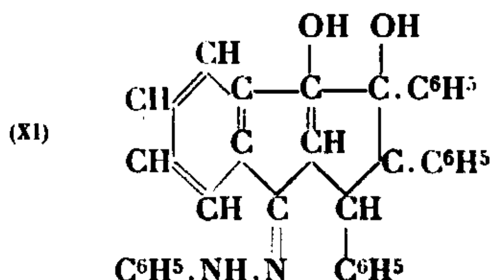
b. Le produit de réduction ne peut avoir ni la constitution (IX), car sous l'action de l'anhydride acétique il ne donne pas un dérivé acétylé, mais un dérivé (F. 222°), dont la composition centésimale s'accorde avec celle d'un anhydro-dérivé du type (X) :



On obtient plus facilement cet anhydro-dérivé, en faisant bouillir le produit (VII) avec un mélange d'acide acétique cristallisable et d'acide sulfurique concentré.

La constitution de cet anhydro-dérivé résulte aussi de la coloration jaune d'œuf, due à l'apparition d'une constellation chromogène.

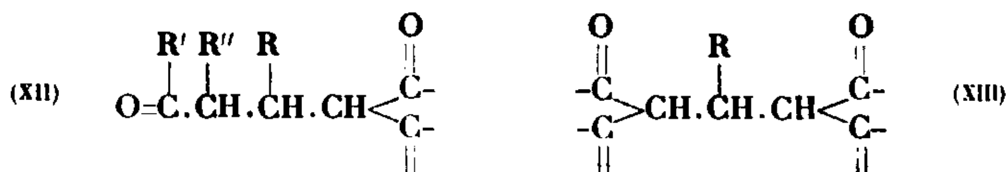
L'existence d'un groupement carbonylique dans le dérivé (VII) est confirmée par la formation de la phényl-hydrazone incolore (XI) (F. 246-247°) :



Dans les mêmes conditions, nous n'avons pas réussi à isoler à l'état de pureté l'hydrazone du dérivé (X) ; ce fait est en plein accord avec la difficulté de formation de l'hydrazone de la fluorénone et d'autres cétones analogues (3).

Le caractère ionogène de la désoxybenzoïne.

Dans des travaux antérieurs, l'un de nous a montré depuis peu, que les dérivés des types (XII) et (XIII), manifestent en solution un



(3) E. Spiegler, *Monatsh. Chem.*, 1885, t. 5, p. 198. — G. Goldschmiedt, *Monatsh. Chem.*, 1895, t. 16, p. 808.

caractère ionogène, qui détermine la réactivité des substances correspondantes. Cette réactivité est mise en évidence par les réactions suivantes :

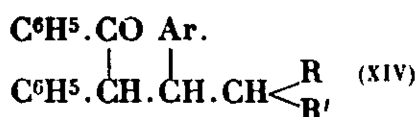
a. En solution, les substances appartenant à ces types de dérivés peuvent facilement déplacer par substitution un de leur composant méthylénique par un autre (4).

b. Elles peuvent être aussi décomposées sous l'action des acides minéraux (5).

c. Elles peuvent être de même décomposées sous l'action de la chaleur, pour régénérer dans certains cas, le composé α.β-non saturé, qui leur a donné naissance par addition (5).

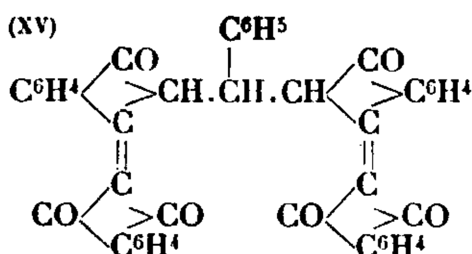
d. Dans les solutions aqueuses ces substances subissent une décomposition hydrolytique (6).

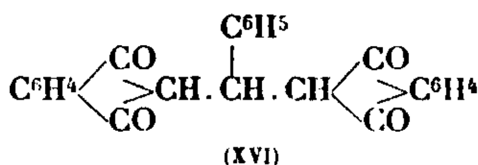
A la suite des recherches que nous avons entreprises dans le présent travail, nous avons également retrouvé ces phénomènes de réaction chez les dérivés de monosubstitution de la désoxybenzoïne (du type général (XIV) :



§ *a.* En effet, les dérivés désoxybenzoïques du type (XIV) peuvent déplacer par substitution leur composant désoxybenzoïnique.

Ainsi, en faisant bouillir la benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione (VI) avec de l'indanedione en solution pipéridino-alcoolique pendant 4 heures dans l'alcool absolu, on obtient comme produits de réaction la benzylidène-bis-biindone (XV), qui est déjà connue (7), et la benzylidène-bis-indanedione (XVI), inconnue jusqu'à présent :





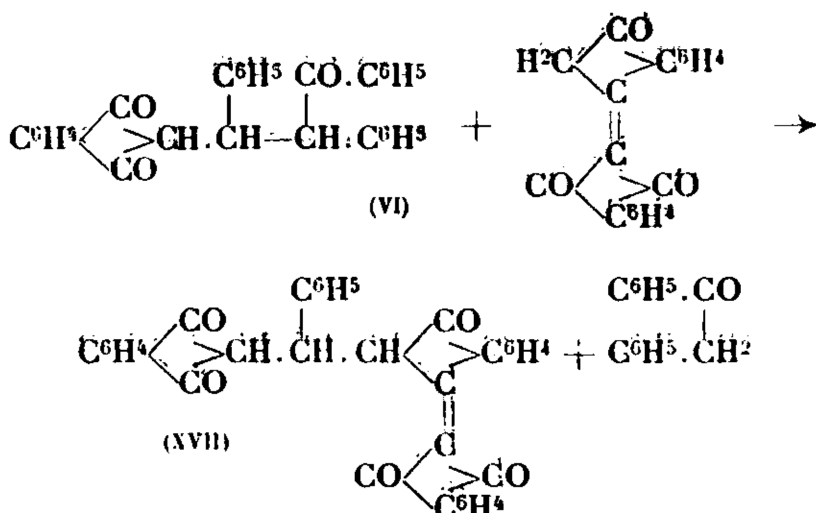
Le mécanisme de la formation de la benzylidène-bis-biindone (XV), dans la réaction ci-dessus, peut être représenté en deux phases ; dans la première phase, la biindone, formée par l'autocondensation de l'indanedione, déplace par substitution la désoxybenzoïne, conformément à la réaction :

(4) M. V. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1925, t. 3, p. 54; *Ibid.*, 1926, t. 3, p. 210. — M. V. Ionescu et V. Georgescu, *Ibid.*, 1927, t. 3, p. 230.

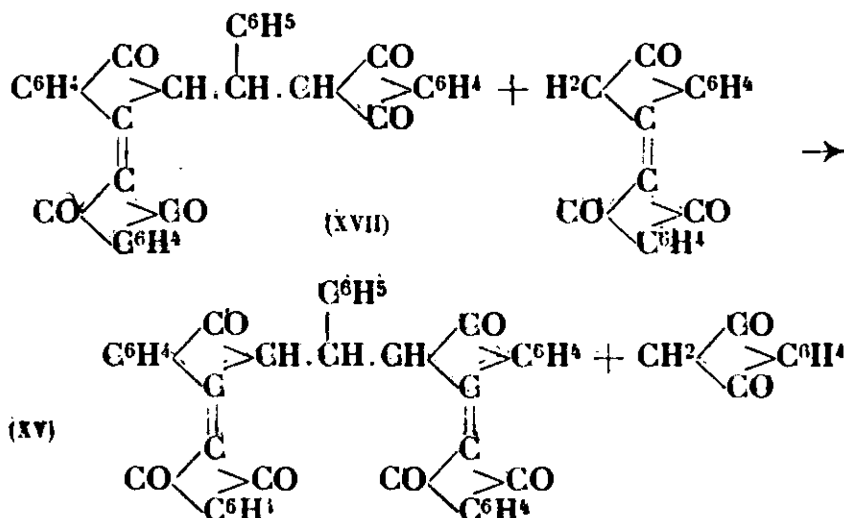
(5) M. V. Ionescu et St. Secareanu, *Ibid.*, 1926, t. 3, p. 112.

(6) M. V. Ionescu et C. Bodea, *Bull. Soc. chim. France*, 1930, t. 47, p. 1411.

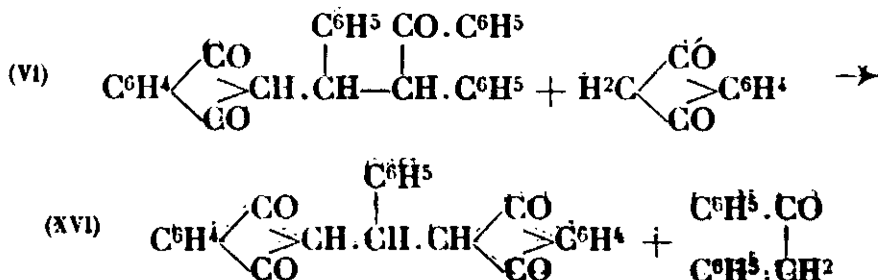
(7) M. V. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1926, t. 3, p. 222.



Dans la deuxième phase, la biindone déplace aussi l'indanedione dans le dérivé (XVII) formé à l'état intermédiaire :

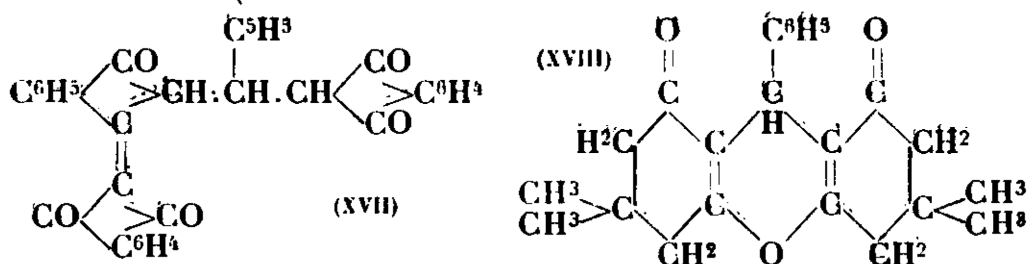


Quant à la formation de la benzylidène-bis-indanedione (XVI), l'équation suivante exprime la réaction de substitution qui a lieu :



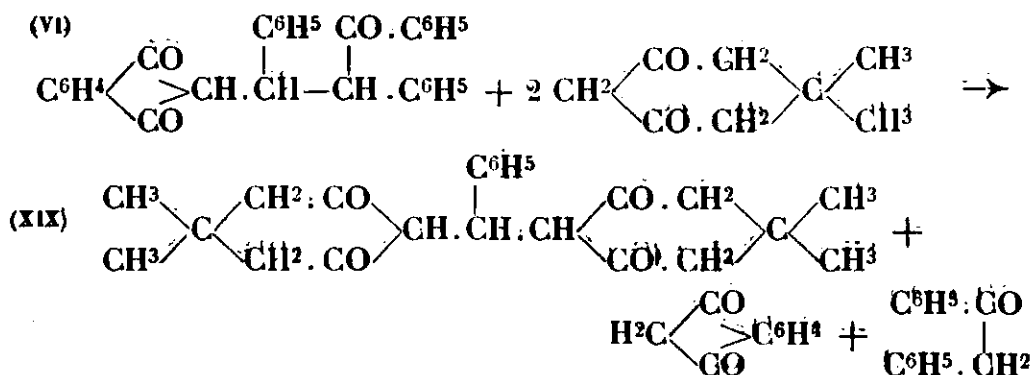
De même, en faisant bouillir la benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione (VI) avec la diméthyldihydrorésorcine en solution pipéridino-alcoolique pendant 6 heures, nous avons obtenu, par un même phénomène de substitution, la benzylidène-indanedione-biindone (XVII) et l'hydroxanthène (XVIII) de la benzylidène-bis-

diméthyldihydrorésorcine (XIX), déjà connues, mais obtenues par d'autres voies (8).

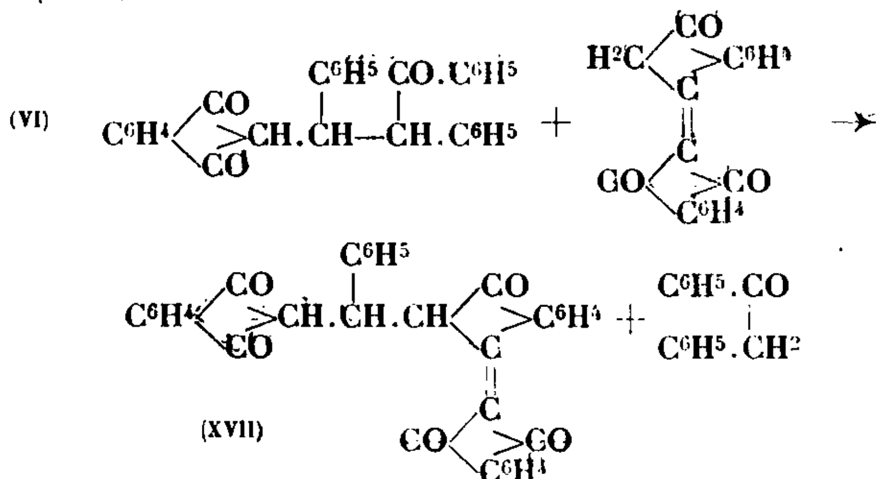


La formation de la benzylidène-indanedione-biindone (XVII) et du dérivé de l'hydroxanthène (XVIII) peut être expliquée de la manière suivante :

Dans une première phase, la diméthyldihydrorésorcine déplace par substitution la désoxybenzoïne et l'indanedione, en formant ainsi la benzylidène-bis-diméthyldihydrorésorcine (XIX) (9), conformément à la réaction :



Dans une deuxième phase, l'indanedione issue de la réaction s'autocondense sous l'action de la pipéridine en biindone, qui à son tour déplace par substitution la désoxybenzoïne du dérivé (VI) non transformé, en donnant ainsi la benzylidène-indanedione-biindone (XVII) conformément à :



(8) M. V. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1926, t. 3, p. 250. — Vorländer, *Ann. Chem.*, t. 309, p. 379.

(9) Qui, dans les conditions de l'expérience, s'anhydritie, en donnant l'hydroxanthène (XVIII) (M. V. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1925, t. 3, p. 58,

Ces réactions de substitution, ayant le caractère des réactions d'équilibre, l'isolement du dérivé formé par déplacement de la désoxybenzoïne, n'est possible que dans le cas où ce produit est le plus insoluble.

En effet, les substances qui ont déplacé par substitution la désoxybenzoïne dans les réactions ci-dessus, sont plus insolubles que celle-ci, comme on peut le voir d'après les données suivantes :

Substance à méthylène actif	*Solubilité dans l'alcool froid*
Ether malonique	∞
Désoxybenzoïne	6,32 g. dans 100 cm^3
Indanedione	1,16 g. — —
Biindone	0,04 g. — —

De même, les produits formés dans les réactions de substitution ci-dessus ont une solubilité moindre que les dérivés désoxybenzoïniques correspondants :

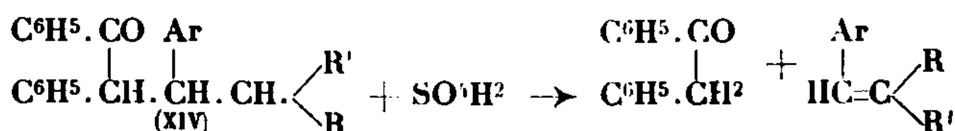
Dérivés des types (XII) et (XIII)	*Solubilité dans l'alcool froid*
Benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione (VI)	0,20 g. dans 100 cm^3
Benzylidène-bis-indanedione (XVI)	0,15 g. — —
Benzylidène-bis-biindone (XV)	0,08 g. — —
Benzylidène-indanedione-biindone (XVII)	0,04 g. — —
Ether benzylidène-désoxybenzoïne-malonique (XX)	0,52 g. — —
Benzylidène-désoxybenzoïne-biindone (XXI)	0,16 g. — —

Quand dans les dérivés désoxybenzoïniques du type (XII), l'autre composant méthylénique actif est plus soluble que la désoxybenzoïne, le déplacement des composants a lieu dans l'ordre de leurs solubilités, à savoir le plus soluble sera déplacé le premier. Ces conclusions sont confirmées par les données suivantes : en faisant bouillir le benzylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle (XX) avec de la biindone « naissante » (indanedione en solution dans l'alcool et la pipéridine) pendant 5 heures, on obtient la benzylidène-désoxybenzoïne-biindone (XXI) (F. 186°) inconnue jusqu'à présent. Comme on peut facilement le comprendre, le mécanisme de cette réaction sera représenté, conformément à :

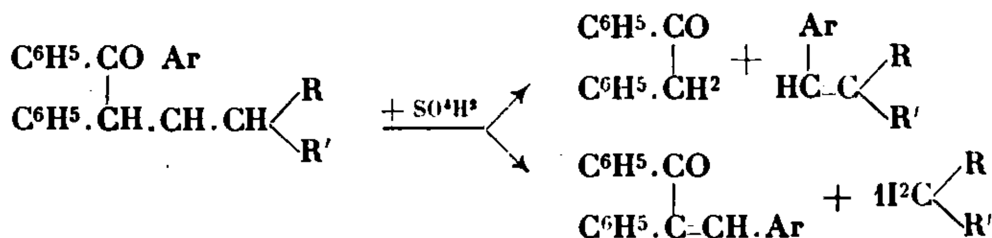
$$\underset{\text{(XX)}}{C^6H^5.\underset{\substack{|\\C^6H^5.CH}}{CO}\;\underset{\substack{|\\.CH}}{C^6H^5}-CH\left\langle\begin{matrix}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{matrix}\right.} + H^2C\left\langle\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 \;\text{ avec }\; C = C\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 \longrightarrow$$

$$\underset{\text{(XXI)}}{C^6H^5.\underset{\substack{|\\C^6H^5.CH}}{CO}\;\underset{\substack{|\\.CH}}{C^6H^5}.CH\left\langle\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}\right\rangle C^6H^4} \;\text{ avec }\; C = C\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 \;+\; \begin{matrix}COOC^2H^5\\|\\CH^2\\|\\COOC^2H^5\end{matrix}$$

§ *b*. De même, les produits de monosubstitution de la désoxybenzoïne du type (XIV) peuvent être décomposés sous l'action des acides minéraux, comme l'acide suifurique concentré, conformément au schéma :

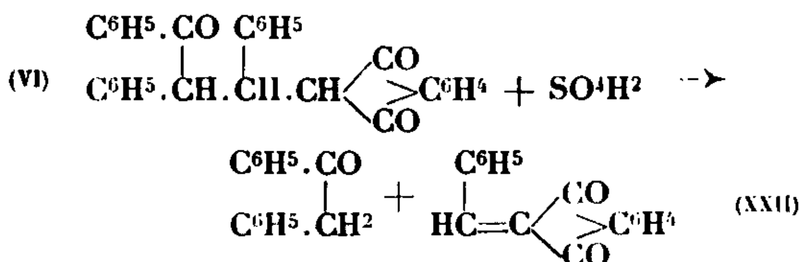


Dans ce cas aussi la réaction, qui peut être conçue de deux manières différentes, à savoir :



est orientée dans la direction de la formation du produit le plus insoluble (avec élimination du composant méthylénique actif le plus soluble).

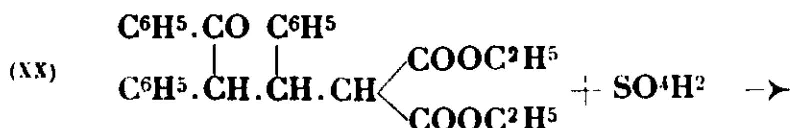
En effet, sous l'action de l'acide suifurique froid (D = 1,84) sur la benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione (VI) on obtient la benzylidène-indanedione (XXII), conformément à la réaction :

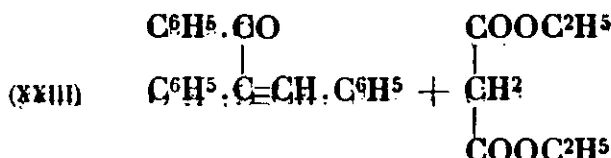


Dans cette réaction, la désoxybenzoïne est éliminée de la molécule, car elle est le composant le plus soluble ; de même, la benzylidène-indanedione (XXII) formée est plus soluble que l'α-benzylidène-désoxybenzoïne (XXIII) comme on peut le voir dans le tableau suivant :

Benzylidène-malonate d'éthyle	∞
Benzylidène-désoxybenzoïne	1,2 g. dans 100 cm³ d'alcool froid
Benzylidène-indanedione	0,2 g. — — —

Sous l'action de l'acide suifurique concentré dans les mêmes conditions, sur le benzylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle (XX), on obtient l'α-benzylidène-désoxybenzoïne (XXIII) :





Dans ce cas aussi, on peut remarquer que la réaction a été orientée dans la direction de la formation du produit le plus insoluble.

Partie expérimentale.

1. *Action de la désoxybenzoïne sur l'oxyde de mésityle en présence de l'éthylate de sodium. Formation de la diphényl-diméthyl-cyclo-hexénone* : (I) $C^{20}H^{20}O$.

A la solution froide de 8 g. d'oxyde de mésityle (1 mol.) et de 6 g. de désoxybenzoïne (1 mol.) dans 25 cm³ d'alcool absolu, on ajoute 15 cm³ d'une solution alcoolique froide d'éthylate de sodium (0,7 g. Na), on agite et on laisse se reposer pendant 48 heures à la température ordinaire. Après ce laps de temps, on verse le produit de la réaction dans 200 cm³ d'eau froide et on acidule faiblement avec de l'acide chlorhydrique ; le produit solide huileux précipité est séché, puis cristallisé deux fois dans le minimum d'alcool. La substance ainsi purifiée, se présente comme une masse cristalline, incolore, fondant à 128-131°. Rendement 4 g.

Analyse (Liebig). — I. Subst., 0,1584 g. ; CO^2, 0,5018 g. ; H^2O, 0,1038 g. — II. Subst., 0,1794 g. ; CO^2, 0,5702 g. ; H^2O, 0,1190 g. — Trouvé : I. C 0/0, 86,80 ; H 0/0, 7,28. II. C 0/0, 86,68 ; H 0/0, 7,37. — Calculé pour $C^{20}H^{20}O$: C 0/0, 86,95 ; H 0/0, 7,24.

2. *Triphényl-cyclohexénone* (II) : $C^{24}H^{20}O$.

Cette substance, obtenue à côté de la benzylidène-désoxybenzoïne-acétone, sous l'action de la désoxybenzoïne sur la benzylidène-acétone (10), est purifiée par une cristallisation dans la benzine. Elle se présente comme une masse de couleur crême-pâle, fondant à 139-140°. Rendement 2,2 g.

Analyse (Dennstedt). — I. Subst., 0,0852 g. ; CO^2, 0,2774 g. ; H^2O, 0,0488 g. — II. Subst., 0,0988 g. ; CO^2, 0,3221 g. ; H^2O, 0,0541 g. — Trouvé : I. C 0/0, 88,79 ; H 0/0, 6,29. — II. C 0/0, 88,91 ; H 0/0, 6,08. — Calculé pour $C^{24}H^{20}O$: C 0/0, 88,89 ; H 0/0, 6,17.

3. *Anisyl-diphényl-cyclohexénone* (III) : $C^{25}H^{22}O^2$.

Cette substance, obtenue à côté de l'anisylidène-désoxybenzoïne-acétone, sous l'action de la désoxybenzoïne sur l'anisylidène-acétone (10), est purifiée par une cristallisation dans la benzine. Elle se présente comme une masse de couleur crême-pâle, fondant à 137-138°. Rendement 1,5 g.

(10) V. ce *Bull.*, 1932, t. 51, p. 1215.

Analyse (Dennestedt). — I. Subst., 0,1022 g.; CO^2, 0,3166 g.; H^2O, 0,0589 g — II. Subst., 0,0850 g.; CO^2, 0,2636 g.; H^2O, 0,0484 g. — Trouvé : I. C 0/0, 84,48; H 0/0, 6,40. — II. C 0/0, 84,57; H 0/0, 6,32. — Calculé pour $C^{28}H^{24}O^2$: C 0/0 84,74; H 0/0, 6,21.

4. *δ-Lactone* (IV) *du p-diméthylamino-benzylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle* : $C^{28}H^{27}O^4N$.

Cette substance obtenue, à côté du *p*-diméthylamino-benzylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle sous l'action de la désoxybenzoïne sur le *p*-diméthylamino-benzylidène-malonate d'éthyle (10), après purification par deux cristallisations fractionnées dans la benzine, se présente comme une masse cristalline de couleur jaune, fondant à 164-166°. Rendement 0,5 g.

Analyse (Pregl). — I. Subst., 0,003620 g.; CO^2, 0,010123 g.; H^2O, 0,002140 g. — II. Subst., 0,004155 g.; CO^2, 0,11570 g.; H^2O, 0,002355 g. — III. (Micro-Dumas). Subst., 0,01277 g.; 0,38 cm^3 N^2 sec. à 20° et 731 mm. — Trouvé : I. C 0/0, 76,26; H 0/0, 6,56. II. C 0/0, 75,94; H 0/0, 6,29 III. N 0/0, 3,27. — Calculé pour $C^{28}H^{27}O^4N$: C 0/0, 76,19; H 0/0, 6,12; N 0/0, 3,17.

5. *Réduction de la benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione. Formation du produit* (VII) : $C^{30}H^{24}O^3$.

A la solution bouillante de 10 g. de benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione dans 150 cm^3 d'acide acétique cristallisable, on ajoute peu à peu, pendant 3 heures, 30 g. de zinc en poudre. On continue à chauffer encore une heure, puis on ajoute au produit de la réaction un excès d'eau et on filtre le précipité volumineux séparé. Celui-ci est bouilli avec un peu d'eau et ensuite séché dans le vide sur Cl^2Ca. La substance est purifiée par 2 ou 3 cristallisations lentes dans le minimum de benzine. Le produit ainsi purifié est incolore et fond à 83°. Rendement 8 g.

Analyse (Dennstedt). — I. Subst., 0,0770 g.; CO^2, 0,2354 g.; H^2O, 0,0395 g. — II. Subst., 0,0943 g.; CO^2, 0,2875 g.; H^2O, 0,0509 g. — Trouvé : I. C 0/0, 83,37; H 0/0, 5,70. II. C 0/0, 83,14; H 0/0, 5,99. — Calculé pour $C^{30}H^{24}O^3$: C 0/0, 83,33; H 0/0, 5,56.

6. *Action de l'anhydride acétique sur le produit* (VII). *Formation du produit d'anhydrification* (X) : $C^{30}H^{20}O$.

On traite 3 g. de produit (VII) avec une quantité d'anhydride acétique telle que la substance en soit bien couverte; on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis on fait bouillir pendant 5 minutes et on laisse refroidir lentement.

Le produit de la réaction séparé est filtré, lavé sur le filtre avec un peu d'acide acétique et purifié par une cristallisation dans le minimum d'acide acétique cristallisable. La substance ainsi purifiée est cristalline, de couleur jaune d'œuf, F. 222°. Rendement 0,6 g.

Analyse (Dennstedt). — Subst., 0,1023 g.; CO^2, 0,3405; H^2O, 0,0458 g. — Trouvé: C 0/0, 90,78; H 0/0, 4,97. — Calculé pour $C^{30}H^{20}O$: C 0/0, 90,91; H 0/0, 5,05.

7. *Action de l'acide acétique cristallisable et de l'acide sulfurique concentré sur le produit* (VII). *Formation du produit d'anhydrification* (X) : $C^{30}H^{20}O$.

On fait bouillir pendant un quart d'heure 3,8 g. de produit (VII) avec un mélange de 45 cm^3 d'acide acétique cristallisable et 5 cm^3 d'acide sulfurique concentré (D = 1,84); puis on verse le produit de la réaction dans 500 cm^3 d'eau froide et on laisse reposer jusqu'au lendemain. La substance précipitée est filtrée, lavée à l'eau froide et, après séchage, purifiée par une cristallisation dans 200 cm^3 d'acide acétique crist. bouillant. La substance pure se présente comme une masse cristalline de couleur jaune d'œuf, fondant à 222°. Rendement 2,8 g.

Analyse (Dennstedt). — I. Subst., 0,0884 g., CO^2, 0,2940 g.; H^2O, 0,0387 g. — II. Subst., 0,0955 g.; CO^2, 0,3184 g.; H^2O, 0,0432 g. — Trouvé: I. C 0/0, 90,90; H 0/0, 4,84. II. C 0/0, 90,92; H 0/0, 5,02. — Calculé pour $C^{30}H^{20}O$: C 0/0, 90,91; H 0/0, 5,05.

8. *Action de la phénylhydrazine sur le produit* (VII). *Formation de la phénylhydrazone* (XI) : $C^{36}H^{31}O^2N^2$.

On fait bouillir une solution de 1 g. de produit (VII) et de 0,5 g. de phénylhydrazine dans 10 cm^3 d'acide acétique crist. pendant une demi-heure au réfrigérant à reflux. Pendant l'ébullition la phénylhydrazone correspondante se sépare sous forme de fines aiguilles incolores. La phénylhydrazone est filtrée immédiatement à chaud et purifiée par une cristallisation dans le minimum d'acide acétique crist. F. 246-247°. Rendement 0,4 g.

Analyse (Pregl). — I. Subst., 0,004255 g.; CO^2, 0,01288 g.; H^2O, 0,00219 g. — II. (Micro-Dumas). Subst., 0,00842 g.; 0,43 cm^3 N^2 sec. à 21° et 730 mm. Trouvé : I. C 0/0, 82,55; H 0/0, 5,71. II. N 0/0, 5,58. — Calculé pour $C^{36}H^{31}O^2N^2$: C 0/0, 82,76; H 0/0, 5,75; N 0/0, 5,36.

9. *Action de l'indanedione sur la benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione en solution pipéridino-alcoolique. Formation de la benzylidène-bis-biindone* (XV) : $C^{43}H^{24}O^6$ *et de la benzylidène-bis-indanedione* (XVI) : $C^{25}H^{16}O^4$.

A la solution bouillante de 3 g. de benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione (1 mol.) et de 4 g. d'indanedione (4 mol.) dans 100 cm^3 d'alcool absolu, on ajoute 5 gouttes de pipéridine et on fait bouillir encore pendant 4 heures au réfrigérant à reflux. On neutralise la solution avec 5 à 6 gouttes d'acide acétique crist. et on la filtre immédiatement à chaud.

a. Sur le filtre reste un mélange de truxènequinone, de biindone et de benzylidène-bis-biindone, qu'on sépare de la manière suivante: on fait bouillir le mélange (4 g.) avec 100 cm^3 d'acide acétique crist. et on filtre immédiatement à chaud : sur le filtre reste 1 g. d'un mélange de benzylidène-bis-biindone et de truxènequinone. La benzylidène-bis-biindone est séparée de la truxènequinone par deux

cristallisations fractionnées dans le benzène. La benzylidène-bis-biindone ainsi purifiée se présente comme une masse cristalline de couleur jaune d'œuf, fondant à 256°. Son point de fusion, l'épreuve du mélange et la réaction avec la potasse alcoolique (coloration bleu-indigo à chaud) confirment l'identité de la substance avec la benzylidène-bis-biindone obtenue par d'autres voies. Rendement 0,7 g

b) Des eaux-mères alcooliques de la réaction, on obtient par refroidissement et repos pendaot quelques heures une substance, qui est purifiée par deux cristallisations dans le minimum d'alcool. Elle se présente comme une masse cristalline de couleur jaune paille, fondant à 167-169°. La réaction avec la potasse alcoolique froide (coloration jaune orangée) et l'analyse élémentaire montrent que cette substance doit être la benzylidène-bis-indanedione, inconnue jusqu'à présent. Rendement 1,5 g.

Analyse (Pregl) — I. Subst., 0,00654 g.; CO^2, 0,01885 g.; H^2O, 0,002532 g. — II. Subst., 0,00606 g.; CO^2, 0,01762 g.; H^2O, 0,002540 g. — Trouvé: I. C 0/0, 78,60; H 0/0, 4,30. II C 0/0, 79,29; H 0/0, 4,65. — Calculé pour $C^{25}H^{16}O^{4}$: C 0/0, 78,94; H 0/0, 4,21.

10. *Action de la diméthyldihydrorésorcine sur la benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione.*

Formation de la benzylidène-indanedione-biindone (XVII): $C^{34}H^{20}O^{5}$ *et du dérivé hydroxanthénique* (XVIII): $C^{23}H^{26}O^{3}$.

A la solution bouillante de 2 g. de benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione (1 mol.) et de 1,6 g. de diméthyldihydrorésorcine (2,5 mol.) dans 150 cm³ d'alcool absolu, on ajoute 4 gouttes de pipéridine et on fait bouillir encore pendant 6 heures au réfrigérant à reflux. On neutralise la solution avec 5 à 6 gouttes d'acide acétique crist. et on laisse reposer à la température ordinaire jusqu'au lendemain: on isole ainsi une petite quantité d'une substance qu'on purifie par deux cristallisations dans 200-300 cm³ d'alcool bouillant (par concentration des solutions alcooliques à 20-30 cm³). La substance ainsi purifiée se présente comme une masse de couleur crème-pâle, fondant à 305°. L'analyse élémentaire, le point de fusion, l'épreuve du mélange et la réaction avec la potasse alcoolique (coloration rouge bordeaux à chaud) confirment l'identité de cette substance avec la benzylidène-indanedione-biindone, obtenue par d'autres voies. Rendement 0,2 g.

Analyse (Pregl). — Subst., 0,004815 g.; CO^2, 0,01416 g.; H^2O, 0,001625 g. — Trouvé: C 0/0, 80,20; H 0/0, 3,75. — Calculé pour $C^{34}H^{20}O^{5}$: C 0/0, 80,31; H 0/0, 3,93.

Dans les eaux-mères alcooliques limpides, on précipite, en ajoutant de l'eau, une substance huileuse, laquelle, après séchage dans le vide sur Cl^2Ca, est triturée dans un mortier avec un peu d'éther: on obtient ainsi une petite quantité d'une substance qui est purifiée par deux cristallisations dans le minimum d'alcool (F. 203°). Cette substance est le dérivé hydroxanthénique de la benzylidène-bis-

diméthyldihydrorésoreine (P. F., épreuve du mélange et analyse élémentaire). Rendement 0,2 g.

Analyse (Pregl). — Subst., 0,00325 g.; CO^2, 0,00939 g.; H^2O, 0,002215 g. — Trouvé : C 0/0, 78,79; H 0/0, 7,57. — Calculé pour $C^{23}H^{26}O^4$: C 0/0, 78,85; H 0/0, 7,43.

11. *Action de l'indanedione en solution pipéridinoalcoolique sur le benzylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle. Formation de la benzylidène-désoxybenzoïne-biindone* (XXI) : $C^{39}H^{26}O^4$.

A la solution bouillante de 6 g. d'éther benzylidène-désoxybenzoïne-malonique (1 mol.) et de 12 g. d'indanedione (4 mol.) dans 150 cm³ d'alcool absolu, on ajoute 12 gouttes de pipéridine et on fait bouillir encore pendant 5 heures. On neutralise la solution avec 15 à 20 cm³ d'acide acétique crist. et en la filtre immédiatement à chaud.

a) Sur le filtre restent 8 g. de biindone (F. 206°, épreuve du mélange, réaction avec la potasse alcoolique).

b) Par refroidissement de la solution alcoolique filtrée, se dépose la benzylidène-désoxybenzoïne-biindone qu'on purifie par une cristallisation dans le minimum d'acide acétique crist. La substance ainsi purifiée, de couleur jaune clair, fond à 186°. Rendement 0,7 g.

Analyse (Dennstedt). — I. Subst., 0,0897 g. ; CO^2, 0,2751 g. ; H^2O, 0,0411 g. — II. Subst., 0,0896 g.; CO^2, 0,2751 g.; H^2O, 0,0389 g. — Trouvé : I. C 0/0, 83,64 ; H 0/0, 5,09. II. C 0/0, 83,73; H 0/0, 4,82. — Calculé pour $C^{39}H^{26}O^4$. C 0/0, 83,87; H 0/0, 4,67.

Cette substance se dissout dans la potasse alcoolique avec une coloration rouge violette (analogie avec les dérivés monosubstitués de la biindone).

c) Par concentration et refroidissement de la solution alcoolique on obtient 2,8 g. de benzylidène-désoxybenzoïue-malonate d'éthyle non transformé (P. F., épreuve du mélange).

12. *Action de l'acide sulfurique froid sur la benzylidène-désoxybenzoïne-indanedione. Formation de la benzylidène-indanedione* (XXII) :

3 g. de beuzylidène-désoxybeuzoïne-indanedione sont traités dans un ballon avec 60 cm³ d'acide sulfurique (D = 1,84 froid). On agite et après 4 heures de contact on verse le contenu dans un litre d'eau glacée. Après quelques heures de repos, on filtre le produit séparé, on le lave avec de l'eau sur le filtre et le produit séché, cristallisé deux fois dans le minimum d'alcool, dépose la benzylidène-indanedione à l'état de pureté, fondant à 152° (facies cristallin, épreuve du mélange).

Par concentration des eaux alcooliques de cristallisation on obtient 0,7 g. de désoxybenzoïne (facies cristallin, P. F., épreuve du mélange).

13. *Action de l'acide sulfurique froid sur le benzylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle. Formation de l'α-benzylidène-désoxybenzoïne* (XXIII) : $C^{21}H^{16}O$

2 g. d'éther benzylidène-désoxybenzoïne-malonique sont traités dans un ballon avec 40 cm³ d'acide sulfurique (D = 1,84) froid. On agite et après 4 heures de contact on verse le contenu dans un litre d'eau glacée. Après quelques heures de repos, on filtre le produit séparé, on le lave avec de l'eau sur le filtre et après séchage on le dissout dans 50 cm³ d'alcool bouillant. Par refroidissement on obtient 1 g. de benzylidène-désoxybenzoïne-malonate d'éthyle non transformé, fondant à 131°. (P. F., épreuve du mélange, facies cristallin).

Par concentration et refroidissement de la solution alcoolique filtrée, il se dépose 0,3 g. d'α-benzylidène-désoxybenzoïne, fondant à 100-101° (P. F., épreuve du mélauge, facies cristallin).

14. *Détermination de la solubilité dans l'alcool froid de quelques substances étudiées dans le présent travail.*

La solubilité de ces substances a été déterminée de la manière suivante :

On fait bouillir, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, une quantité de substance exactement pesée avec 100 cm³ d'alcool; puis la solution est refroidie, agitée et finalement laissée reposer pendant quelques heures à la température ordinaire. Pendant ce temps une partie de la substance se dépose. On filtre, sèche et pèse. La différence entre les poids de la substance prise au début et de la substance déposée par refroidissement, représente la quantité de substance soluble dans 100 cm³ d'alcool froid.

Iustitut de Chimie de l'Université de Cluj (Roumanie).

N° 124. — Contribution à l'étude des dérivés de la biindone (IIe note). Action des alcalis alcooliques et des alcoolates alcalins sur les bis-biindones; par Mircea V. IONESCU et Horia SLUSANSCHI.

(19.4.1932.)

Parmi les propriétés générales des dérivés bis-biindoniques, la coloration bleu-indigo de leur solution alcaline alcoolique est une des plus caractéristiques. Cette coloration est accompagnée d'une profonde modification de l'édifice moléculaire de ces dérivés. Dans le présent mémoire on a essayé de pénétrer dans le mécanisme de la transformation subie par les dérivés bis-biindoniques au cours de la réaction ci-dessus, et on a réussi à mettre en évidence trois étapes de cette transformation, définies par trois dérivés, dont la constitution n'a été éclairée que partiellement.

Parmi les propriétés générales de la classe des dérivés bis-biindoniques, la coloration bleu-indigo de leur solution alcaline-alcoo-

lique est une des plus caractéristiques. Comme nous l'avons déjà indiqué dans une note antérieure (1), on a affaire dans ce cas à plusieurs réactions superposées, à savoir : un phénomène de salification suivi d'un phénomène de transformation de l'édifice moléculaire du dérivé bis-biindonique. Eu effet :

a) La totalité des dérivés bis-biindoniques se dissolvent dans l'ammoniaque alcoolique (ou dans les solutions alcooliques d'amines alcoyliques) avec une coloration jaune qui s'intensifie jusqu'au rouge-orangé à chaud. C'est certainement un phénomène de salification qui détermine en même temps un phénomène de chromoisomérie.

b) Le même phénomène de salification des dérivés bis-biindoniques a lieu aussi sous l'action des alcalis (HOK, HONa) alcooliques à froid ; mais dans ce cas la coloration jaune-orangé n'est pas persistante et vire lentement à froid, rapidement à chaud, vers le bleu-indigo caractéristique. Ce virage de la coloration doit correspondre à une profonde modification de l'édifice moléculaire du dérivé bis-biindonique et à une nouvelle répartition du champ de valence de la substance.

Le but du présent mémoire est d'établir la nature de ce phénomène de réaction et des substances qui en résultent.

Dans ce but nous avons étudié l'action de la potasse alcoolique sur l'éthylidène-, la benzylidène-, l'anisylidène- et la pipéronylidène-bis-biindone. De cette action il résulte dans tous les cas un dérivé potassique du même type, soluble et cristallisable dans l'alcool, à l'exception du dérivé correspondant à l'éthylidène-bis-biindone, dont la solubilité est très grande.

En acidulant avec de l'acide chlorhydrique la solution hydro-alcoolique du dérivé potassique, il se précipite dans tous les cas une substance jaune-citron, qu'on peut faire cristalliser dans l'acide acétique ou dans le nitrobenzène, et dont le point de fusion se trouve vers 300°. La composition des quatre dérivés obtenus nous a montré qu'on a affaire avec le même type de dérivés, dont les formules brutes sont les suivantes :

Dérivé provenant de la	Formule brute	Point de fusion
Benzylidène-bis-biindone.........	$C^{34}H^{20}O^{5}$	325°
Anisylidène-bis-biindone.........	$C^{35}H^{22}O^{6}$	307°
Pipéronylidène-bis-biindone......	$C^{35}H^{20}O^{7}$	315°
Ethylidène-bis-biindone..........	$C^{29}H^{18}O^{5}$	298°

En tenant compte de l'origine de ces dérivés, les formules brutes ci-dessus deviennent :

Au dérivé	$C^{34}H^{20}O^{5}$	fondant à	325°	corr. la formule	$C^{6}H^{5}.C^{28}H^{15}O^{5}$
—	$C^{35}H^{22}O^{6}$	—	307°	—	$CH^{3}O.C^{6}H^{4}.C^{28}H^{15}O^{5}$
—	$C^{35}H^{20}O^{7}$	—	315°	—	$CH^{2}{<}{}^{O}_{O}{>}C^{6}H^{3}.C^{28}H^{15}O^{5}$
—	$C^{29}H^{18}O^{5}$	—	298°	—	$CH^{3}.C^{28}H^{15}O^{5}$

(1) Ce *Bulletin*.

Les propriétés caractéristiques de ces produits de transformation des dérivés bis-biindoniques sont les suivantes :

a) La couleur des substances est jaune ou jaune-citron.

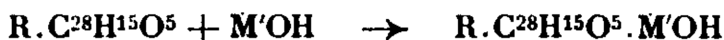
b) Leur point de fusion se trouve vers 300°.

c) Leur solubilité dans l'alcool est presque nulle, même à l'ébullition, à l'exception du dérivé de l'anisylidène-bis-biindone. De même leur solubilité dans le benzène n'est que très faible. En échange elles se dissolvent assez bien dans l'acide acétique cristallisable bouillant et dans le nitrobenzène.

d) La suspension alcoolique ou aqueuse, froide ou chaude, de ces dérivés donne avec l'ammoniaque, les bases ammoniacales ou les alcalis, une solution de couleur jaune-clair.

Nous faisons la remarque que ces produits de transformation des bis-biindones possèdent la même formule brute que les dérivés indanedione-biindoniques correspondants. Par conséquent la transformation des bis-biindones sous l'action des alcalis consiste, en premier lieu, dans l'élimination d'une molécule d'indanedione, qui dans les conditions de l'expérience (milieu alcalin) se condense de soi-même en biindone (F. 206°). En effet, dans les eaux-mères de la réaction nous avons isolé dans tous les cas étudiés des quantités appréciables de biindone.

L'étude systématique des quatre produits de transformation isolés nous a permis d'obtenir quelques dérivés de ces produits, qui ont confirmé la formule brute que nous leur avons attribuée. En effet, ces produits de transformation des bis-biindones donnent avec les alcalis des composés salins cristallins et facilement isolables (à l'exception du dérivé correspondant de l'éthylidène-bis-biindone, qui est très soluble dans l'alcool et n'a pas pu être isolé). La totalité de ces composés salins sont d'après leur composition des dérivés d'addition formés suivant le schéma :



$$R.C^{28}H^{15}O^{5} + M'OH \longrightarrow R.C^{28}H^{15}O^{5}.M'OH$$

Sous l'action des acides minéraux les solutions de ces composés salins précipitent les produits initiaux de transformation dont ils dérivent. Ce fait démontre que les composés salins ci-dessus sont en réalité des composés moléculaires. Cette conclusion a été corroborée par les données suivantes :

a) La totalité des produits de transformation ci-dessus, qui ont formé avec les alcalis des composés salins, donnent avec la pipéridine des composés moléculaires facilement cristallisables dans l'alcool, et de constitution : $R.C^{28}H^{15}O^{5}.C^{5}H^{11}N$.

b) Par cristallisation dans l'alcool le produit de transformation fondant à 307°, qui correspond à l'anisylidène-bis-biindone, donne un composé moléculaire très stable de la constitution : $CH^{3}O.C^{6}H^{4}.C^{28}H^{15}O^{5}.C^{2}H^{6}O$.

il s'ensuit que la totalité des produits de transformation des bis-biindones sous l'action des alcalis alcooliques donnent des composés moléculaires avec les dissolvants et les substances à caractère basique. Ces composés moléculaires, inconnus jusqu'à présent, sont inscrits dans le tableau suivant :

Produits de transformation des bis-biindones (sous l'action des alcalis alcooliques) et *Composés moléculaires de ceux-ci.*

Produit de transformation correspondant à la	Formule brute	Composés moléculaires obtenus
Benzylidène-bis-biindone	$C^6H^5.C^{28}H^{15}O^5$ F. 325°	$C^6H^5.C^{28}H^{15}O^5.HOK$ $C^6H^5.C^{28}H^{15}O^5.HONa$ $C^6H^5.C^{28}H^{15}O^5.C^5H^{11}N$
Anisylidène-bis-biindone	$CH^3O.C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5$ F. 307°	$CH^3O.C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5.HOK$ $CH^3O.C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5.C^2H^6O$ $CH^3O.C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5.C^5H^{11}N$
Pipéronylidène-bis-biindone	$CH^2{<}{}^{O}_{O}{>}C^6H^3.C^{28}H^{15}O^5$ F. 315°	$CH^2{<}{}^{O}_{O}{>}C^6H^3.C^{28}H^{15}O^5.HOK$ $CH^2{<}{}^{O}_{O}{>}C^6H^3.C^{28}H^{15}O^5.HONa$ $CH^2{<}{}^{O}_{O}{>}C^6H^3.C^{28}H^{15}O^5.C^5H^{11}N$
Ethylidène-bis-biindone	$CH^3.C^{28}H^{15}O^5$ F. 298°	$CH^3.C^{28}H^{15}O^5.C^5H^{11}N$

Pour pénétrer dans la structure des produits de transformation ci-dessus et dans la nature du mécanisme de transformation des bis-biindones en milieu alcalin, nous avons cherché de nouvelles conditions d'expérience. Ces conditions sont remplies par l'éthylate de sodium et peuvent être résumées comme suit :

En chauffant pendant 5 à 20 minutes (suivant le cas) une molécule-gramme de dérivé bis-biindonique avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium (4 atomes-grammes de Na métallique) on obtient une solution de couleur bleu-indigo qui, après dilution avec un grand volume d'eau, est acidulée avec de l'acide chlorhydrique. La masse brune qui précipite est constituée par un mélange de produits de transformation qu'on sépare en général de la manière suivante :

Le produit brut de la réaction est chauffé avec un peu d'alcool et ensuite refroidi et filtré :

a) Sur le filtre reste un mélange de trois substances, dont une est la biindone.

b) Dans la solution alcoolique filtrée se trouve une quatrième substance impure; cette dernière, que nous n'avons pu obtenir à l'état cristallin, est purifiée par précipitation fractionnée de sa solution benzénique ou chloroformique par de l'éther de pétrole et se présente comme une masse amorphe de couleur chocolat, possédant la propriété caractéristique de donner à froid, en solution alcoolique, avec les alcalis et même avec l'ammoniaque ou les bases ammoniacales, la coloration bleu-indigo caractéristique des dérivés bis-biindoniques. Cette substance, à laquelle nous n'attribuons pour le moment aucune constitution, représente probablement une des premières phases de la transformation de l'édifice moléculaire bis-biindonique; cela résulte du fait qu'à son tour cette substance amorphe peut être transformée plus loin, sous l'action des alcalis alcooliques, dans un dérivé du type $R.C^{28}H^{15}O^5$ vu ci-dessus.

Le mélange des trois substances restées insolubles dans l'alcool est séparé de la manière suivante : le mélange insoluble dans l'alcool est bouilli avec un peu de benzène et filtré. Sur le filtre

reste insoluble une substance qui s'est montrée identique aux produits de transformation de constitution $R.C^{28}H^{15}O^{5}$ obtenus ci-dessus sous l'action des alcalis alcooliques sur les bis-biindones. Le rendement en ces substances croît avec la durée de la réaction.

La solution benzénique obtenue ci-dessus est concentrée à petit volume et refroidie; par refroidissement se dépose la majeure partie de la biindone, qu'on élimine par filtration. Ensuite on évapore à sec la solution benzénique débarrassée de la biindone déposée; le résidu obtenu est cristallisé dans l'acide acétique. De cette manière nous avons isolé dans tous les quatre cas étudiés quatre dérivés analogues de couleur jaune, dont le point de fusion se trouve vers 240°. La composition de ces substances nouvelles nous a montré qu'on a affaire avec un même type de dérivés; les formules brutes sont les suivantes :

Dérivé provenant de la	Formule brute	P. de fusion
Benzylidène-bis-biindone....	$C^{6}H^{5}.C^{28}H^{15}O^{5}$	243°
Anisylidène-bis-biindone....	$CH^{3}O.C^{6}H^{4}.C^{28}H^{15}O^{5}$	245°
Pipéronylidène-bis-biindone.	$CH^{2}<^{O}_{O}>C^{6}H^{3}.C^{28}H^{15}O^{5}$	246°
Ethylidène-bis-biindone.....	$CH^{3}.C^{28}H^{15}O^{5}$	227°

La totalité de ces nouveaux produits de transformation des bis-biindones sont donc isomères avec les produits de transformation obtenus sous l'action des alcalis alcooliques ou sous l'action prolongée de l'éthylate de sodium sur les bis-biindones étudiées.

Les propriétés caractéristiques comparées de ces deux séries de produits de transformation isomères sont les suivantes :

Propriétés :	Dérivés de la série à p. f. vers 300°	Dérivés de la série à p. f. vers 240°
Couleur des substances	jaune à jaune-citron	jaune à jaune-orange
Comportement envers les alcalis alcooliques	dissolution avec une coloration jaune même à froid	dissolution difficile avec une coloration jaune-clair seulement à chaud
Comportement envers les alcalis aqueux	dissolution avec une coloration jaune même à froid	ne se dissout ni à froid ni à chaud
Comportement en solution envers les subst. basiques et les alcalis	Formation de composés moléculaires	

L'étude de l'action de l'éthylate de sodium sur les bis-biindones nous a donc montré qu'on obtient dans chaque cas un mélange de quatre substances, à savoir :

1° La biindone (F. 206°).

2° Un dérivé de couleur chocolat, se résinifiant lentement vers 150°, extrêmement soluble dans l'alcool, l'acétone, le benzène, le toluène, le xylène, le chloroforme, l'acide acétique, etc. et presque insoluble dans l'éther de pétrole. La solution alcoolique de ce dérivé donne avec les alcalis, l'ammoniaque ou les bases ammoniacales, la même coloration bleu-indigo, qui vire lentement vers une coloration rougeâtre sous l'action prolongée des alcalis, à cause d'une transformation plus avancée de la substance vers un dérivé-limite de constitution $R.C^{28}H^{15}O^{5}$, fondant vers 300°.

3° Un dérivé de couleur jaune à jaune d'œuf, fondant vers 240°, très peu soluble dans les alcalis alcooliques, et seulement à chaud, avec une coloration jaune clair. La composition des dérivés obtenus dans quatre cas différents nous conduit à leur attribuer la formule générale $R.C^{28}H^{15}O^{5}$.

4° Un dérivé de couleur jaune à jaune citron, fondant vers 300°, très facilement soluble dans l'ammoniaque et les alcalis alcooliques ou aqueux, même à froid, avec une coloration jaune. D'après la composition trouvée dans quatre cas différents, ce dérivé est l'isomère du précédent, possédant donc la même formule brute du type $R.C^{28}H^{15}O^{5}$, mais présente un caractère distinct en donnant en solution des composés moléculaires avec les alcalis et les substances à caractère basique.

Le rendement de ces derniers dérivés croît avec la durée de l'action de l'éthylate de sodium sur la bis-biindone respective ; ce fait démontre que ces dérivés représentent la dernière phase de la transformation de l'édifice bis-biindonique sous l'action de l'éthylate de sodium. Cette conclusion est vérifiée par le fait que ce dernier type de dérivés apparaît, à côté de la biindone, comme l'unique produit de la transformation des bis-biindones sous l'action directe des alcalis alcooliques.

En considérant tous ces faits, il s'ensuit que la transformation des dérivés bis-biindoniques sous l'action de l'éthylate de sodium ou des alcalis alcooliques a lieu par les étapes marquées par les produits isolés, et dont l'ordre paraît le suivant :

Dérivé bis-biindonique → Produit amorphe de couleur chocolat → Produit de transformation fondant vers 240° → Produit de transformation fondant vers 300°.

Des recherches ultérieures auront comme but de pousser plus loin les connaissances sur la nature du mécanisme qui régit ces phénomènes de transformation, et sur la structure des substances qui en résultent.

Partie expérimentale.

A. — *Action de la potasse alcoolique sur les dérivés bis-biindoniques.*

A la solution bouillante de 6 g. de dérivé bis-biindonique (2) dans 50 cm³ d'alcool et 15 cm³ de solution aqueuse de HOK à 50 0/0, on ajoute 15 cm³ d'eau et on continue à chauffer pendant 20-30 minutes (3), puis on refroidit et on filtre le produit cristallin de la réaction (4) en le lavant sur le filtre avec un peu d'alcool froid.

(2) Benzylidène-, anisylidène-, pipéronylidène- ou éthylidène-bis-biindone.

(3) La benzylidène-bis-biindone étant plus résistante à l'action de la potasse, il est recommandable de chauffer dans ce cas pendant une heure.

(4) Dans le cas de l'éthylidène bis-biindone on n'obtient pas un tel produit. Voir l'observation, p. 1252.

a) *Le produit insoluble de la réaction*, resté sur le filtre (environ 2–3 g.), est cristallisé 2 à 3 fois dans l'alcool bouillant (250-500 cm^3); ainsi purifié, il se présente comme une masse de fines aiguilles feutrées, d'une couleur jaune citron, solubles dans l'eau, même à froid. C'est le composé potassique du produit de transformation des bis-biindones, du type $R.C^{28}H^{15}O^5.HOK$.

La solution alcoolique aqueuse de ce dérivé potassique, acidulée avec de l'acide chlorhydrique, précipite une substance en flocons jaune citron, qui après filtration est lavée à l'eau chaude et séchée. Par cristallisation dans l'acide acétique glacial (5) ou dans le nitrobenzène (6) la substance devient pure et se présente en fines aiguilles d'une couleur jaune à jaune-citron. C'est le produit de transformation des dérivés bis-biindoniques du type $R.C^{28}H^{15}O^5$, fondant vers 300°.

Ce produit de transformation est facilement soluble dans les alcalis alcooliques ou aqueux; par concentration à petit volume et refroidissement des solutions, on obtient les composés moléculaires du type $R.C^{28}H^{15}O^5.HOM'$(M'=K, Na) qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Pour obtenir les composés moléculaires de ces produits de trans formation avec la pipéridine, du type $R.C^{28}H^{15}O^5.C^5H^{11}N$, on dissout à l'ébullition 0,2-0,3 g. de substance dans 30-50 cm^3 d'alcool auquel on ajoute environ 10 gouttes de pipéridine. La solution limpide est concentrée à petit volume (10-15 cm^3), et refroidie; par refroidissement le composé pipéridinique se sépare, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool (auquel on ajoute 2-3 gouttes de pipéridine). La substance pure est lavée sur le filtre avec un peu d'alcool, puis avec un peu d'éther et ensuite séchée dans le vide.

Le produit de transformation de l'anisylidène-bis-biindone, de formule $CH^3O.C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5$, est, par exception, soluble aussi dans un grand volume d'alcool. Par refroidissement de la solution alcoolique concentrée à moitié de son volume, on obient le composé moléculaire $CH^3O.C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5.C^2H^6O$, très stable, qui peut être chauffé même à 120° sans décomposition.

b) *Les eaux-mères de la réaction* sont diluées avec 3–4 volumes d'eau et acidulées avec de l'acide chlorhydrique; la masse brune précipitée, lavée à l'eau et séchée, est bouillie avec 10-15 cm^3 d'acide acétique cristallisable et filtrée de la substance restée insoluble, qui se montre identique aux produits de transformation désalifiés ci-dessus.

Par refroidissement de la solution acétique il se sépare 1 à 1,5 g. d'une substance jaune orangée qui, après une nouvelle cristallisation, devient pure et se montre identique à la biindone (F. 206°; facies cristallin caractéristique; coloration rouge violette avec les alcalis alcooliques ou aqueux).

(5) Dans le cas des produits de transformation de la benzylidène- et de l'anisylidène-bis-biindone.

(6) Dans le cas du produit de transformation de la pipéronylidène-bis-biindone.

Observation. — Le composé potassique du produit de transformation de l'éthylidène-bis-biindone, étant très soluble dans l'alcool, n'a pas été obtenu par refroidissement du produit de la réaction. Mais, en diluant avec 3 à 4 volumes d'eau le produit de la réaction, et en acidulant la solution avec de l'acide chlorhydrique, on obtient une masse de couleur brune, constituée par un mélange de biindone et de $CH^3.C^{28}H^{15}O^5$, qu'on peut séparer par cristallisation fractionnée dans le benzène (la biindone se sépare la première). Par 2-3 cristallisations dans le benzène, le produit de transformation de l'éthylidène-bis-biindone devient pur et fond à 298°. Ses propriétés sont analogues à celles des produits de transformation correspondants aux autres dérivés bis-biindoniques.

Par la méthode indiquée ci-dessus nous avons préparé le composé pipéridinique $CH^3.C^{28}H^{15}O^5.C^5H^{11}N$ de ce produit de transformation.

Analyses.

I. *Dérivés de la benzylidène-bis-biindone :*

$C^6H^5.C^{28}H^{15}O^5$ (F. 325°) : I. Subst., 0,0975 g. ; CO^2, 0,2871 g. ; H^2O, 0,0312 g. — II. Subst., 0,1056 g.; CO^2, 0,3108 g.; H^2O, 0,0347 g. — Trouvé : I. C 0/0 80,30; H 0/0 3,55. — II. C 0/0 80,27; H 0/0 3,65. — Calculé pour $C^{34}H^{20}O^5$ C 0/0 80,13; H 0/0 3,93.

$C^6H^5.C^{28}H^{15}O^5.HOK$: I. Subst., 0,1759 g.; SO^4K^2, 0,0263 g. — II. Subst., 0,1239 g. ; SO^4K^2, 0,0186 g. — Trouvé : I. K 0/0 6,71. — II. K 0/0 6,74. — Calculé pour $C^{34}H^{21}O^6K$: K 0/0 6,91.

$C^6H^5.C^{28}H^{15}O^5.HONa$: I. Subst., 0,2151 g.; SO^4Na^2, 0,0281 g. — II. Subst., 0,2158 g.; SO^4Na^2. 0,0280 g. — Trouvé : I. Na 0/0 4,23. — II. Na 0/0 4,20. — Calculé pour $C^{34}H^{21}O^6Na$: Na 0/0 4,19.

$C^6H^5.C^{28}H^{15}O^5.C^5H^{11}N$: I. Subst.. 0,0958 g.; CO^2, 0,2766 g.; H^2O, 0,0445 g. — II. Subst., 0,011240 g. ; N^2 sec à 24° et 733 mm., 0,255 cm³. — Trouvé : I. C 0/0 78,74 ; H 0/0 5,16. — II. N 0/0 2,46. — Calculé pour $C^{39}H^{31}O^5N$: C 0/0 78,92 ; H 0/0 5,22 ; N 0/0 2,36.

II. *Dérivés de l'anisylidène-bis-biindone* :

$CH^3O\ C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5$ (F. 307°) : I. Subst., 0,1031 g. ; CO^2, 0,2963 g. ; H^2O, 0,0338 g. — II. Subst., 0,0945 g. ; CO^2, 0,2714 g. ; H^2O, 0,0320 g. — Trouvé : I. C 0/0 78,37; H 0/0 3,64. — II. C 0/0 78,32 ; H 0/0 3,76. — Calculé pour $C^{35}H^{22}O^6$: C 0/0 78,06: H 0/0 4,09.

$CH^3O.C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5.HOK$: I. Subst., 0,2143 g. ; SO^4K^2, 0,0296 g. — II· Subst., 0,1583 g. ; SO^4K^2 0,0219 g. — Trouvé : I. K 0/0, 6,20. — II. K 0/0 6,21. — Calculé pour $C^{35}H^{23}O^7K$: K 0/0 6,56.

$CH^3O.C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5C^5H^{11}N$: I. Subst., 0,0935 g. ; CO^2, 0,2643 g.; H^2O, 0,0437 g. — II. Subst., 0,010520 g. ; N^2 sec à 23° et 724 mm., 0,223 cm³. — Trouvé : I. C 0/0 77,09 ; H 0/0 5,19. — II. N 0/0 2,28. — Calculé pour $C^{40}H^{33}O^6N$: C 0/0 77,04; H 0/0 5,29; N 0/0 2,24.

$CH^3O.C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5.C^2H^6O$: I. Subst., 0,0956 g.; CO^2, 0,2669 g. ; H^2O, 0,0342 g. — II. Subst., 0,0929 g.; CO^2, 0,2598 g. ; H^2O, 0,0336 g. — Trouvé : I. C 0/0 76,14 ; H 0/0 3,96. — II. C 0/0 76,26; H 0/0 4,01. — Calculé pour $C^{37}H^{28}O^7$: C 0/0 76,03; H 0/0 4,79.

III. *Dérivés de la pipéronylidène-bis-biindone* :

$CH^2{=}O^2{=}C^6H^3.C^{28}H^{15}O^5$ (F. 315°) : I. Subst., 0,1190 g.; CO^2 0,3332 g,: H^2O, 0,0348 g. — II. Subst., 0,0959 g. ; CO^2, 0,2681 g.; H^2O, 0,0277 g. — Trouvé : I C 0/0, 76,36 ; H 0/0, 3,24. — II. C 0/0 76,24; H 0/0 3,21. — Calculé pour $C^{35}H^{20}O^7$: C 0/0 76,09; H 0/0 3,62.

$CH^{2}=O^{2}=C^{6}H^{3}.C^{28}H^{15}O^{5}.HOK$: I. Subst. 0,2234 g. ; $SO^{4}K^{2}$, 0,0328 g. — II. Subst., 0,2022 g. ; $SO^{4}K^{2}$, 0,0293 g. — Trouvé : I. K 0/0 6,49. — II. K 0/0 6,50. — Calculé pour $C^{35}H^{21}O^{5}K$: K 0/0 6,41.

$CH^{2}=O^{2}=C^{6}H^{3}.C^{28}H^{15}O^{5}.HONa$: I. Subst., 0,1620 g.; $SO^{4}Na^{2}$, 0,0188 g. — II. Subst., 0,2059 g. ; $SO^{4}Na^{2}$, 0,0242 g. — Trouvé : I. Na 0/0, 3,76. — II. Na 0/0 3,81. — Calculé pour $C^{35}H^{21}O^{5}Na$: Na 0/0 3,88.

$CH^{2}=O^{2}=C^{6}H^{3}.C^{28}H^{15}O^{5}.C^{5}H^{11}N$: I. Subst., 0,0968 g.; CO^{2}. 0,2673 g.; $H^{2}O$, 0,0432. — Subst., 0,011577 g. ; N^{2} sec à 23° et 724 mm., 0,225 cm³. — Trouvé : I. C 0/0 75,30; H 0/0 4,95. — II. N 0/0 2,09. — Calculé pour $C^{40}H^{31}O^{7}N$: C 0/0 75,35; H 0/0 4,86 ; N 0/0 2,19.

IV. *Dérivés de l'éthylidène-bis-biindone* :

$CH^{3}.C^{29}H^{15}O^{5}$ (F. 298°) : I. Subst., 0,0935 g.; CO^{2}, 0,2669 g.; $H^{2}O$, 0,0342 g. — II. Subst., 0,0920 g. ; CO^{2}, 0,2633 g.; $H^{2}O$, 0,0331 g. — Trouvé : I. C 0/0 77,85; H 0/0 4,06. — II. C 0/0 78,05 ; H 0/0 3,99. — Calculé pour $C^{30}H^{18}O^{5}$: C 0/0 78,02 ; H 0/0 4,03.

$CH^{3}.C^{29}H^{15}O^{5}.C^{5}H^{11}N$: I. Subst., 0,1005 g.; CO^{2}, 0,2832 g.; $H^{2}O$, 0,0483 g. — II. Subst., 0,010800 g.; N^{2} sec à 17° et à 724 mm., 0,275 cm³. — Trouvé : I. C 0/0 76,85 ; H 0/0 5,34. — II. N 0/0 2,75. — Calculé pour $C^{34}H^{29}O^{5}N$: C 0/0 76,83; H 0/0 5,46; N 0/0 2,63.

B. — *Action de l'éthylate de sodium sur les dérivés bis-biindoniques.*

I. — *Action de l'éthylate de sodium sur la benzylidène-bis-biindone.*

A la solution de 1,2 g. de Na métallique dans 100 cm³ d'alcool absolu on ajoute 7,2 g. de benzylidène-bis-biindone et on fait bouillir le tout pendant 20 minutes dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Le produit de la réaction est versé dans 400 cm³ d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique; on agite bien et on filtre après 10 minutes la masse brune séparée, en la lavant sur le filtre à l'eau froide, puis on la fait sécher lentement (d'abord à 70°-80°, ensuite à 100°).

a) Le produit de la réaction (7 g.) obtenu ci-dessus est chauffé avec 75 cm³ d'alcool, puis refroidi et filtré après 15 minutes, en le lavant sur le filtre à l'alcool froid. La solution alcoolique est traitée avec quelques gouttes d'ammoniaque concentrée, puis diluée avec 200 cm³ d'eau et acidulée avec de l'acide chlorhydrique. La masse brune séparée est filtrée et lavée à l'eau, puis séchée lentement comme ci-dessus (1,6 g). Le produit amorphe ainsi obtenu est extrêmement soluble dans presque tous les dissolvants organiques habituels. Pour le purifier on le dissout dans 5-6 cm³ de chloroforme, on filtre la solution obtenue et on ajoute 30-40 cm³ d'éther de pétrole, qui précipite la substance. On répète l'opération 3 à 4 fois et à la fin on fait sécher la substance pure dans le vide.

Propriétés. — La substance ainsi purifiée se présente comme une masse amorphe de couleur chocolat, se résiniflant lentement vers 150°. La solution alcoolique, de couleur rouge orangé, donne avec les alcalis, l'ammoniaque ou les bases ammoniacales une coloration bleu indigo. La composition de cette substance ne nous a pas donné des indications sur sa nature.

b) Le produit resté insoluble dans l'alcool (4,8 g.) est bouilli avec

500 cm³ de benzène et filtré immédiatement à chaud. Sur le filtre reste insoluble une substance jaune citron (0,4 g.) qu'on purifie par 3 à 4 cristallisations dans 200 cm³ d'acide acétique cristallisable (concentration à petit volume de la solution acétique et refroidissement), F. 325°.

Analyse. I. — Subst., 0,1005 g.; CO^2, 0,2954 g.; H^2O, 0,0324 g. — Trouvé : C 0/0 80,16; H 0/0 3,58. — Calculé pour $C^{34}H^{20}O^5$: C 0/0 80,13; H0/0 3,93.

Propriétés. — Cette substance est identique au produit de transformation F. 325° de la benzylidène-bis-biindone sous l'action des alcalis alcooliques.

La solution benzénique obtenue ci-dessus est concentrée à petit volume, puis évaporée à sec. Le résidu est bouilli avec 50 cm³ d'acide acétique cristallisable et filtré immédiatement à chaud. Sur le filtre reste une substance (0,6 g.) jaune d'œuf, qui après une cristallisation dans le benzène se montre identique à la benzylidène-bis-biindone, restée non transformée (F. 253°; coloration bleu indigo avec les alcalis alcooliques à chaud).

La solution acétique ci-dessus est refroidie et filtrée du produit qui s'en est séparé (2,8 g.), constitué par un mélange de deux substances, dont une est la biindone. Pour isoler cette dernière, on traite 2 à 3 fois le mélange à froid avec 25 cm³ d'alcool, 25 cm⁵ d'eau et 1 cm³ de HOK à 50 0/0, en agitant bien le tout, et on filtre après dix minutes, en lavant le produit resté insoluble sur le filtre, d'abord à l'eau, ensuite à l'eau acidulée avec de l'acide acétique.

En acidulant les solutions alcalines hydro-alcooliques obtenues de cette manière et en cristallisant dans l'acide acétique la masse séparée, on isole 0,5 g. de biindone (F. 206°; coloration rouge violette caractéristique avec les alcalis alcooliques ou aqueux).

La substance restée insoluble sur le filtre et débarrassée de la biindone, est purifiée par 2 à 3 cristallisations dans 75 cm³ d'acide acétique glacial (concentration de la solution acétique à 20 cm³ et refroidissement).

Analyses. —I. Subst., 0,0905 g.; CO^2, 0,2652 g.; H^2O, 0,0322 g. —II. Subst., 0,0990 g.; CO^2, 0,2733 g.; H^2O, 0,0332 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79,92; H 0/0, 3,95. II. C 0/0, 80,14; H 0/0, 3,96. — Calculé pour $C^{34}H^{20}O^5$: C 0/0, 80,13; H 0/0, 3,93.

Propriétés. — La substance se présente en fines aiguilles feutrées, de couleur jaune, fondant à 243°. Elle est l'isomère du produit de transformation fondant à 325° de la benzylidène-bis-biindone. Dans les alcalis alcooliques elle ne se dissout que lentement, à chaud, avec une coloration jaune clair. L'ammoniaque alcoolique ou aqueuse et les alcalis aqueux ne la dissolvent ni à froid, ni à chaud.

II. *Action de l'éthylate de sodium sur l'anisylidène-bis-biindone.*

On procède exactement comme dans le cas de la benzylidène-bis-biindone, avec la seule différence que la solution de 0,9 g. de Na métallique et 6 g. d'anisylidène-bis-biindone dans 150 cm³

d'alcool absolu est bouillie seulement pendant 10 minutes. Autrement le rendement en substance fondant à 245° (voir ci-dessous) devient trop petit.

a) Le produit de la réaction (6 g.) obtenu ci-dessus est chauffé avec 50 cm^3 d'alcool, puis refroidi et filtré après 15 minutes, en le lavant sur le filtre à l'alcool froid. En procédant exactement comme dans le cas de la benzylidène-bis-biindone, on obtient, à partir de la solution alcoolique ci-dessus, 1,2 g. de substance amorphe de couleur chocolat, qu'on purifie par précipitation fractionnée de sa solution chloroformique (5-6 cm^3) avec de l'éther de pétrole.

Propriétés. — La substancs purifiée se présente comme une masse amorphe de couleur chocolat, se résinifiant lentement vers 165°. Sa solution alcoolique donne avec les alcalis, l'ammoniaque ou les bases ammoniacales une coloration bleu indigo. La composition de cette substance ne nous a pas donné des indications sur sa nature.

b) Le produit resté insoluble à l'extraction avec 50 cm^3 d'alcool (4,5 g.), est bouilli avec 750 cm^3 d'alcool et filtré immédiatement à chaud. Sur le filtre reste, insoluble dans l'alcool, une substance jaune d'œuf (1,2 g.), qui après une cristallisation dans le benzène se montre identique à l'anisylidène-bis-biindone, restée non transformée (F. 233°; coloration bleu indigo avec les alcalis alcooliques à chaud).

La solution alcoolique obtenue ci-dessus contient les deux produits de transformation isomères (de formule $CH^3O.C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5$) de l'anisylidène-bis-biindone, dont la séparation a été faite de la manière suivante : par refroidissement de la solution alcoolique bouillante une substance jaune citron (1,3 g.) se dépose qui après deux nouvelles cristallisations dans l'alcool se montre identique au composé d'addition $CH^3O.C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5.C^2H^6O$ obtenu par cristallisation dans l'alcool du produit de transformation à F. 307° de l'anisylidène-bis-biindone sous l'action des alcalis alcooliques.

Analyse. — Subst., 0,0948 g.; CO^2, 0,2652 g.; H^2O, 0,0336 g. — Trouvé : C 0/0, 76,29; H 0/0, 3,93. — Calculé pour $C^{37}H^{28}O^7$: C 0/0, 76,03; H 0/0, 4,79.

Par cristallisation dans l'acide acétique glacial ou dans un grand volume de benzène le composé moléculaire $CH^3O.C^6H^4.C^{28}H^{15}O^5.C^2H^6O$ perd la molécule d'alcool.

Analyse. — Subst., 0,0943 g.; CO^2, 0,2710 g.; H^2O, 0,0311 g. — Trouvé : C 0/0, 78,37; H 0/0, 3,66. — Calculé pour $C^{35}H^{22}O^6$: C 0/0, 78,06; H 0/0, 4,09.

En concentrant à 40 cm^3 la solution alcoolique refroidie et débarrassée de la substance déposée ci-dessus, il se sépare pendant la concentration une substance cristalline jaune, d'une teinte un peu plus foncée (0,5 g.), qu'on filtre immédiatement à chaud. Par deux nouvelles cristallisations dans l'alcool, suivies de deux cristallisations dans l'acide acétique, la substance devient pure.

Analyses. — I. Subst., 0,1006 g.; CO^2, 0,2883 g.; H^2O, 0,0379 g. — II. Subst., 0,1134 g.; CO^2, 0,3254 g.; H^2O, 0,0432 g. — Trouvé . I. C 0/0, 78,15; H 0/0, 4,18. — II. C 0/0, 78,26; H 0/0, 4,23. — Calculé pour $C^{35}H^{22}O^6$: C 0/0, 78,06; H 0/0, 4,09.

Propriétés. — Cette substance se présente en fines aiguilles feutrées, de couleur jaune, fondant à 245°. Elle est l'isomère du produit de transformation de l'anisylidène-bis-biindone sous l'action des alcalis alcooliques, à F. 307°. Dans les alcalis alcooliques elle ne se dissout que lentement à chaud, avec une coloration jaune clair. L'ammoniaque alcoolique ou aqueuse et la potasse aqueuse ne la dissolvent ni à froid, ni à chaud.

Par refroidissement de la solution alcoolique concentrée et séparée de la substance déposée ci-dessus, on obtient 0,9 g. d'un mélange des deux produits de transformation isomères, qu'on peut séparer par la même voie.

III. *Action de l'éthylate de sodium sur la pipéronylidène-bis-biindone.*

On procède exactement comme dans le cas de la benzylidène-bis-biindone, avec la seule différence que la solution de 0,9 g. de Na métallique et 6 g. de pipéronylidène-bis-biindone dans 80 cm³ d'alcool absolu est bouillie seulement pendant 5 minutes.

a) Le produit de la réaction (5,9 g.) obtenu ci-dessus est chauffé avec 75 cm³ d'alcool, puis refroidi et filtré après 15 minutes, en le lavant sur le filtre à l'alcool froid. En procédant exactement comme dans le cas de la benzylidène-bis-biindone, on obtient de la solution alcoolique ci-dessus 1,2 g. de substance amorphe de couleur chocolat, qu'on purifie par précipitation fractionnée de sa solution chloroformique (5 à 6 cm³) avec de l'éther de pétrole.

Propriétés. — La substance purifiée se présente comme une masse amorphe de couleur chocolat, se résinifiant lentement vers 170°. Sa solution alcoolique donne avec les alcalis, l'ammoniaque ou les bases ammoniacales une coloration bleu indigo. La composition de cette substance ne nous a pas donné d'indication sur sa nature.

b) Le produit resté insoluble dans l'alcool (4,7 g.) est bouilli avec 100 cm³ d'acide acétique cristallisable et filtré immédiatement à chaud. Sur le filtre reste insoluble une substance jaune citron (0,4 g.), qui après une cristallisation dans le nitrobenzène se montre identique au produit de transformation (F. 315°) de la pipéronylidène-bis-biindone sous l'action des alcalis alcooliques.

Analyse. — Subst., 01110 g.; CO^2, 0,3108 g.; H^2O, 0,0326 g. — Trouvé : C 0/0, 76,36; H 0/0, 3,26. — Calculé pour $C^{33}H^{20}O^7$: C 0/0, 76,09; H 0/0, 3,62.

De la solution acétique obtenue ci-dessus se dépose, après refroidissement, une substance jaune d'œuf (1,5 g.) qu'on purifie par deux cristallisations dans l'acide acétique glacial.

Analyses. — 1. Subst., 0,0966 g.; CO^2, 0,2692 g.; H^2O, 0,0330 g. — II. Subst., 0,0945 g.; CO^2, 0,2635 g.; H^2O, 0,0324 g. — Trouvé : 1. C 0/0, 76,00; H 0/0, 3,79. II. C 0/0, 76,04 ; H 0/0, 3,80. — Calculé pour $C^{33}H^{20}O^7$: C 0/0, 76,09 ; H 0/0, 3,62.

Propriétés. — Cette substance se présente en fines aiguilles feutrées d'une couleur jaune d'œuf, fondant à 246°. Elle est l'isomère du produit de transformation, fusible à 315°, de la pipéronylidène-bis-

biindone sous l'action des alcalis alcooliques. Dans les alcalis alcooliques elle ne se dissout que lentement à chaud avec une coloration jaune clair. L'ammoniaque alcoolique ou aqueuse et la potasse aqueuse ne la dissolvent ni à froid, ni à chaud.

Par concentration à petit volume (15 cm³) et refroidissement de la solution acétique débarrassée de la substance à F. 246° déposée ci-dessus, on obtient un mélange (1,8 g.) constitué par la substance à F. 246° et la biindone. Pour isoler cette dernière on peut procéder de la manière indiquée pour la séparation du mélange analogue obtenu dans le cas de l'action de l'éthylate de sodium sur la benzylidène-bis-biindone (extraction à froid avec une solution hydro-alcoolique de HOK). On isole ainsi 0,7 g. de biindone (F. 206°; coloration rouge violette caractéristique avec les alcalis alcooliques ou aqueux) et 0,9 g. de substance à F. 246°.

IV. *Action de l'éthylate de sodium sur l'éthylidène-bis-biindone.*

On procède exactement comme dans le cas de la benzylidène-bis-biindone, avec cette différence que la solution de 1 g. de Na métallique et 5 g. d'éthylidène-bis-biindone dans 80 cm³ d'alcool absolu est bouillie seulement pendant 10 minutes. Le produit brut et séché de la réaction (5 g.) est bouilli avec 75 cm³ d'alcool et filtré immédiatement à chaud.

a) Sur le filtre reste insoluble dans l'alcool une substance jaune orangé (1,1 g.) qui, après une cristallisation dans l'acide acétique glacial, se montre identique à la biindone (0,8 g.; F. 206°; coloration rouge violette avec les alcalis alcooliques ou aqueux).

b) La solution alcoolique obtenue ci-dessus est refroidie et filtrée après une heure de la substance jaune déposée (1,6 g.), qu'on purifie par deux cristallisations dans l'acide acétique.

Analyses. — I. Subst., 0,0866 g.; CO^2, 0,2488 g.; H^2O, 0,0315 g. — II Subst., 0,0886 g.; CO^2, 0,2543 g.; H^2O; 0,0325 g. — Trouvé : I. C 0/0, 78,35; H 0/0, 4,04. II. C 0/0, 78,27; H 0/0, 4,07. — Calculé pour $C^{38}H^{22}O^{6}$: C 0/0, 78,02; H 0/0, 4,03.

Propriétés. — Cette substance se présente en fines aiguilles feutrées de couleur jaune d'œuf, fondant à 227°. Elle est l'isomère du produit de transformation à F. 298° de l'éthylidène-bis-biindone sous l'action des alcalis alcooliques. Dans les alcalis alcooliques elle ne se dissout que lentement à chaud, avec une coloration jaune clair. L'ammoniaque alcoolique ou aqueuse et la potasse aqueuse ne la dissolvent ni à froid, ni à chaud.

La solution alcoolique refroidie et débarrassée de la substance déposée ci-dessus, est traitée avec quelques gouttes d'ammoniaque concentrée, puis diluée avec 200 cm³ d'eau et acidulée avec de l'acide chlorhydrique. La masse brune séparée est filtrée et lavée à l'eau, puis séchée lentement. Le produit ainsi obtenu (1,9 g.) est purifié par précipitation fractionnée avec de l'éther de pétrole de sa solution benzénique concentrée, et se présente comme une masse amorphe de couleur chocolat, se résinifiant lentement vers 170°. Sa solution alcoolique donne avec les alcalis, l'ammoniaque

ou les bases ammoniacales une coloration bleu indigo. La composition de cette substance ne nous a pas donné d'indication sur sa nature.

Observation. — Dans les conditions de réaction ci-dessus nous n'avons pas isolé le produit de transformation à F. 298° qu'on obtient par l'action des alcalis alcooliques sur l'éthylidène-bis-biindone.

V. *Action de la potasse hydro-alcoolique sur la substance de couleur chocolat* (se résinifiant vers 150°), *obtenue par l'action de l'éthylate de sodium sur la benzylidène-bis-biindone.*

On dissout à froid 0,9 g. de substance dans un mélange de 25 cm³ d'alcool et 25 cm³ de potasse aqueuse à 15 0/0, et on laisse reposer la solution pendant 24 heures. Après ce laps de temps on verse la solution dans 100 cm³ d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, puis on agite, filtre, lave à l'eau et fait sécher la masse brune précipitée. Le produit ainsi obtenu est bouilli avec 40 cm³ d'alcool et filtré à chaud. La substance jaune (0,15 g.) qui reste sur le filtre, purifiée par une cristallisation dans un peu d'acide acétique cristallisable, se montre identique au produit de transformation à F. 325° de la benzylidène-bis-biindone sous l'action des alcalis alcooliques.

Analyse. — Subst., 0,1232 g.; CO^2, 0,3621 g.; H^2O, 0,0399 g. — Trouvé : C 0/0, 80,15; H 0/0, 3,59. — Calculé pour $C^{34}H^{20}O^5$: C 0/0, 80,13; H 0/0, 3,93.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 125. — Sur un nouveau réactif général de la forme énolique : le nitrate mercureux. — II. Spectres d'absorption des formes normales et énoliques de quelques aldéhydes et cétones. — III. Influence du pH sur la stabilité des solutions d'aldéhydes; par MM. Enrique V. ZAPPI et Adolfo T. WILLIAMS.

(16.7.1932).

Par l'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet, on a vérifié que les aldéhydes éthylique, propylique, acrylique et la propanone sont capables d'exister en solution sous les formes normale et énolique.

Les courbes d'absorption attribuées à la constitution normale ont la même forme et leurs maxima se trouvent entre λ=2675 et 3150 Å. C'est ce qui arrive avec celles correspondant à la forme énolique qui, d'autre part, ressemblent à la bande d'absorption de l'ester acétylacétique qui possède, comme on sait déjà, une certaine quantité d'énol à l'état libre.

La forme normale est énolisée plus ou moins facilement selon la réaction du milieu, et elle donne encore d'autres produits complexes, hydrates ou polymères, qui ne présentent plus aucune bande d'absorption caractéristique.

Toutes ces transformations nous sont indiquées par la variation des spectres d'absorption.

De toutes ces observations, on peut déduire que la forme énolique existe réellement dans les solutions d'aldéhydes et cétones qui réduisent le nitrate mercureux et provoquent une précipitation de mercure métallique.

Dans la première partie de ce mémoire nous avons démontré (1) que parmi d'autre corps capables de posséder une forme énolique, les aldéhydes et les cétones réagissaient sur le nitrate mercureux en précipitant du mercure métallique, et cela avec une intensité variable.

Quelques substances dont la forme énolique est bien établie, telles que l'acétylacétone ou l'ester acétylacétique, donnaient lieu à une réduction instantanée du nitrate mercureux, tandis que d'autres, à forme énolique plus dissimulée, l'éthanal, le propanai ou la propanone, ne précipitaient le mercure qu'après un court chauffage. L'aldéhyde formique, malgré son pouvoir réducteur, n'avait pas d'action, tandis que l'acroléine donnait une réduction extrêmement intense.

Si la cause qui provoque toutes ces réductions est la forme énolique, on doit conclure que sa concentration semble varier beaucoup d'une substance à l'autre.

Dans le but de poser les bases pour une interprétation générale de la réaction observée, nous avons essayé de confirmer la présence de la forme énolique dans ces substances qui possèdent une faible activité réductrice sur le nitrate mercureux, en faisant des recherches sur leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet.

Nous avons pu vérifier ainsi que ces aldéhydes et cétones sont capables de donner naissance à deux familles de courbes entièrement caractéristiques, que nous attribuons à l'existence des formes normale et énolique de chaque substance.

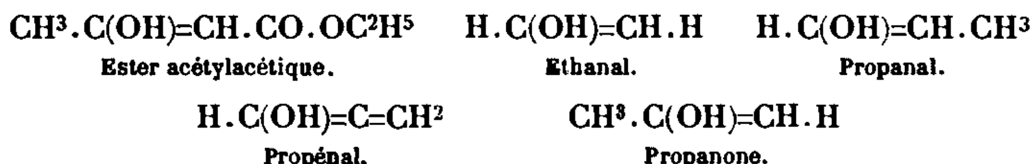
On peut constater l'existence d'un faisceau de courbes dont les branches montent jusqu'à un maximum pour descendre aussitôt en décrivant une parabole. C'est la bande correspondant au groupement carbonyle des aldéhydes et des cétones spectroscopiquement purs, c'est-à-dire dépourvus de forme énolique libre.

Lorsque les solutions que l'on observe contiennent des aldéhydes imparfaitement purifiés, ou bien si le milieu est alcalin, quelquefois même si on a employé pour faire la dissolution de l'eau distillée commune de $p_H = 7$, le spectre se modifie profondément et à partir du maximum de la courbe antérieure prend naissance une deuxième famille de courbes dont le maximum doit se trouver dans l'ultraviolet extrême.

En nous rappelant que la forme énolique se présente chimiquement dans les milieux alcalins (formation des dérivés sodés de l'acétone, de l'ester acétylacétique, etc.) nous pouvons bien accepter que la production de cette seconde famille de courbes est due à la présence de la forme énolique.

(1) Zappi, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. 51, p. 54; *Anales Asoc. Quimica Argentina*, 1931, t. 19, p. 199.

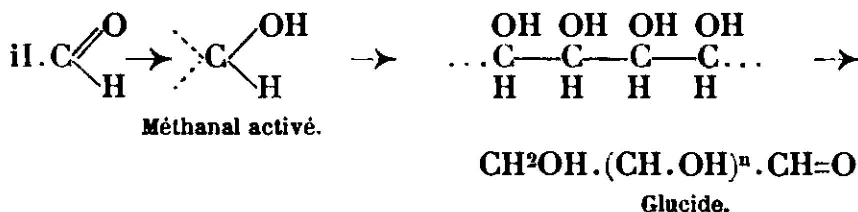
Il est intéressant de faire ressortir la coïncidence générale que présentent les courbes de la seconde famille avec celle de l'ester acétylacétique (2), lequel contient dans sa forme énolique le groupement caractéristique -C(OH)=CH- qui doit se retrouver aussi dans les formes énoliques des aldéhydes et cétones étudiés, comme l'indiquent les formules suivantes :



Les autres transformations labiles des aldéhydes et cétones, pour former des hydrates ou des polymères méta ou para, font disparaître les chromophores, et les substances qui en résultent ne sont plus sélectives pour la lumière ultraviolette. Schou (3) et plus récemment Goslawski et Marchlewski (4) ont démontré que le chloral et le paraldéhyde, représentant des substances que nous venons de nommer, ne possèdent aucune bande d'absorption sélective (2 *bis*).

Finalement nous pouvons citer le cas de l'aldéhyde formique qui n'a pas d'action reductrice sur la solution de nitrate mercureux et qui par conséquent ne doit pas posséder de forme énolique. Or, les recherches de Schou ont montré qu'elle ne possède pas de courbe d'absorption sélective, confirmant que cet aldéhyde, en solution, est fortement hydraté et polymérisé (5) mais qu'il est privé de forme énolique stable.

Il est intéressant de rappeler que cette forme énolique devrait posséder un carbone bivalent, et qu'elle s'identifierait avec l'aldéhyde formique actif que Baly, Heilbrom et Hudson (6) admettent comme intermédiaire dans la synthèse photochimique des glucides.



Méthanal activé.

Glucide.

Partie expérimentale.

Préparation et purification des substances employées. — L'aldéhyde acétique provenait de la maison Poulenc ; il a été redistillé

(2) Voir *International Critical Tables*, t. 5, fig. 44 et 62.
(2 *bis*) *Ibid.*, fig. 30.
(3) Schou, *J. Chim. Phys.*, 1929, t. **26**, p. 75.
(4) Goslawski et Marchlewski, *Bull. Int. Acad. Polon.*, 1931, série A, p. 383.
(5) F. Auerbach et H. Barschall, *Chem. Zentralblatt*, 1905, II, p. 1081.
(6) Baly, Heilbrom et Hudson. *Chem. Soc.*, 1922, t. **121**. p. 1078.

avec une petite quantité d'acide sulfurique pour empêcher la polymérisation. Eb. : 20°,8.

L'aldéhyde propionique fut préparé en suivant le procédé de Lieben et Zeisel (7) en oxydant de l'alcool propylique normal par le mélange sulfo-chromique et en purifiant convenablement le produit ainsi obtenu. Eb. 48-49°.

L'acétone employée venait de la maison Merck, qualité « pour analyse » et distillait à 56°.

L'acroléine a été préparée par le procédé indiqué dans notre publication antérieure (8) par l'action du bisulfate de potassium sur de la glycérine déshydratée. Eb. : 52°,5. L'acroléine était conservée avec une petite quantité d'hydroquinone pour la stabiliser, et au moment de préparer les solutions, on en distillait chaque fois la portion nécessaire, ce qui du reste a été fait aussi avec les autres aldéhydes et cétones employés.

L'eau utilisée pour faire les solutions a été redistillée dans des récipients en verre Pyrex et conservée dans des flacons du même matériel, préalablement traités à la vapeur, $p_H = 7$.

Influence du p_H sur la stabilité des solutions d'aldéhydes employés.

Pour obtenir l'apparition des formes énoliques, il a été nécessaire, dans la plupart des cas, d'observer les aldéhydes dans des solutions alcalines de bicarbonate, de borate, de carbonate ou d'hydrate de sodium $n/10$.

Par cette raison nous avons dû déterminer l'influence exercée par les alcalis sur les aldéhydes, afin de nous assurer qu'elles se conservaient suffisamment stables pendant la durée des expériences, en mesurant la diminution de la concentration des aldéhydes en fonction du temps.

Le procédé de dosage employé a été celui d'Ivanov, qui consiste à combiner l'aldéhyde avec un certain volume de solution de bisulfite de sodium et à titrer avec de l'iode $n/10$ l'excès non combiné. Cette méthode est applicable même aux aldéhydes en solutions alcalines, lorsqu'on les acidule avec un léger excès de ClH 2 n, avant d'ajouter la solution de bisulfite.

Les mesures ont été suivies pendant des temps beaucoup plus longs que ceux des expériences spectro-photométriques et les tableaux I, II et III expriment leurs résultats (9).

(7) Lieben et Zeisel, *Mon. f. Ch.*, 1883, t. 4, p. 14. La préparation a été conduite par mon élève, M. Ernesto Türck que nous remercions pour sa collaboration.

(8) Zappi et Labriola, *Anales Asoc. Quimica Argentina*, 1930, t. 18, p. 245.

(9) Ces expériences ont été faites par Mlle Alice Manini que nous voulons remercier ici.

TABLEAU I.

Action des alcalis sur les solutions d'éthanal (C^2H^4O).
Concentration : 0,04 mol. par litre.

Dissolvant	pH	Temps	Diminution du titre
CO^3HNa n/10...........	8,3	4 h.	0,0 0/0
— —	—	48 h.	0,0
$B^4O^7Na^2$ n/10...........	9,2	1 h.	0,0
— —	—	48 h.	0,5
— —	—	144 h.	3,0
HONa n/100...........	12,0	4 h.	24,4
— —	—	48 h.	78,0

TABLEAU II.

Action des alcalis sur les solutions de propanal (C^3H^6O).
Concentration : 0,04 mol. par litre.

Dissolvant	pH	Temps	Diminution du titre 0/0
Eau distillée ordinaire ..	7	24 h.	0,0
— — ..	—	48 h.	1,0
— — ..	—	96 h.	1,8
CO^3Na^2 n/10...........	11,6	15 min.	6,40
— —	—	30 min.	15,4
— —	—	1 h.	17,8
— —	—	2 h.	18,4
— —	—	3 h.	32,5
— —	—	1 jour	70
— —	—	4 —	81
— —	—	7 —	82

TABLEAU III.

Action des alcalis sur les solutions d'acroléine (C^3H^4O).
Concentration : 0,08 mol. par litre.

Dissolvant	pH	Temps	Diminution du titre 0/0
$CH^3.CO.OH$ n/10.......	2,9	3 h.	0,0
— —	—	15 j.	1,0
Eau distillée............	> 7	3 j.	1,0
—	—	8 j.	1,0
Eau distillée ordinaire ..	7	24 h.	Polymérisation complète
$B^4O^7Na^2$ n/10..........	9,2	3 h.	5,7
— —	—	2 j.	17,4
— —	—	5 j.	41,0
CO^3Na^2 n/10..........	11,6	3 h.	40
— —	—	24 h.	Polymérisation complète

Action de la lumière ultraviolette sur les solutions d'éthanal et d'acroléine. — **Les solutions de concentration indiquée ont été soumises à l'action des rayons ultraviolets d'une lampe à vapeur de mercure pendant 3 h. en évaluant la diminution du titre.**

TABLEAU IV.

Aldéhyde	Dissolvant	pH	Temps	Diminution du titre
Ethanal	Eau distillée	7,0	3 h.	0,0 0/0
Acroléine	Eau distillée	7,0	3 h.	5,7 0/0

Ces chiffres nous montrent que les solutions des aldéhydes essayées sont suffisamment stables pendant le temps que peut durer l'exposition.

Spectres d'absorption des solutions d'aldéhyde et de cétone.

Pour obtenir les courbes d'absorption, nous avons utilisé le secteur spectrophotométrique de Hilger et un spectrographe, modèle E/4, du même constructeur, en suivant la technique de Damianovich et Williams (10).

Les plaques qui ont été employées sont les Ilford (Special Rapid Panchromatic et Rapid Process Panchromatic) et les Wellington (Antiscreen).

Le tracé des courbes a été fait selon la méthode universellement adoptée : en abscisses on a porté les longueurs d'onde (ou les nombres d'onde) et en ordonnées les log ε, ε étnat le coefficient moléculaire d'absorption, défini par la relation : $\varepsilon = \frac{1}{cd} \mathrm{Log} \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I}_1}$ où c exprime la concentration en mol. par litre, d l'épaisseur en cm., I l'intensité de la lumière incidente et I_1 celle de la lumière transmise.

Le tableau V indique les aldéhydes et cétones examinés, leurs dissolvants, les valeurs maxima de ε, les longueurs d'onde correspondant à ces maxima et finalement le numérotage des figures et des courbes.

TABLEAU V.

Substance	Dissolvant	ε	λ	Observations
Ethanal	H^2O (distillée)	5,625	2750	Fig. 1, courbe I
Ethanal	CO^3Na^2 n/10	0,25	2800	— — II
Propanal	H^2O (distillée)	11,25	2820	Fig. 2, courbe I, Ia
Propanal	—	11,25	2820	— — I, Ib
Propanal	CO^3Na^2 n/10	?	?	— — II
Propanal	—	?	?	— — III
Propanone	H^2O (distillée)	18,00	2675	Fig. 3, courbe I
Propanone	CO^3Na^2 n/10	18,00	2675	— — II
Propanone	HONa n/10	18,00	2650	— — III
Propanone	C^2H^5ONa dans C^2H^5OH	16,00	2725	— — IV
Propanone	$HONH^4$ 13n	11,25	2660	— — V
Propénal	H^2O (distillée)	25,50	3150	Fig. 4, courbe I
Propénal	$CH^3.CO.OH$ n/10	22,50	3150	— — II
Propénal	$B^4O^7Na^2$ n/10	20,00	3150	— — III
Propénal	CO^3Na^2 n/10	?	?	— — IV

Interprétation des Résultats.

Ethanal (C^2H^4O). — L'aldéhyde éthylique est capable de prendre la constitution énolique avec tant de facilité que pour obtenir la courbe correspondant à la forme normale il est indispensable de le purifier rigoureusement et de le distiller à l'instant même de préparer sa solution, autrement il contient toujours de l'énol en quantité suffisante pour couvrir avec sa propre bande la courbc parabolique de l'aldéhyde.

(10) Damianovich et Williams, *Anales de la Sociedad Cientifica Argentina*, 1924, t. 98, p. 241.

Les solutions doivent être préparées avec de l'eau distillée neutre, l'eau distillée ordinaire donnant lieu à l'apparition de la forme énolique.

La *figure* 1 nous montre la courbe d'absorption de l'aldéhyde éthylique dans sa forme normale (courbe I) et dans sa forme énolique (courbe II).

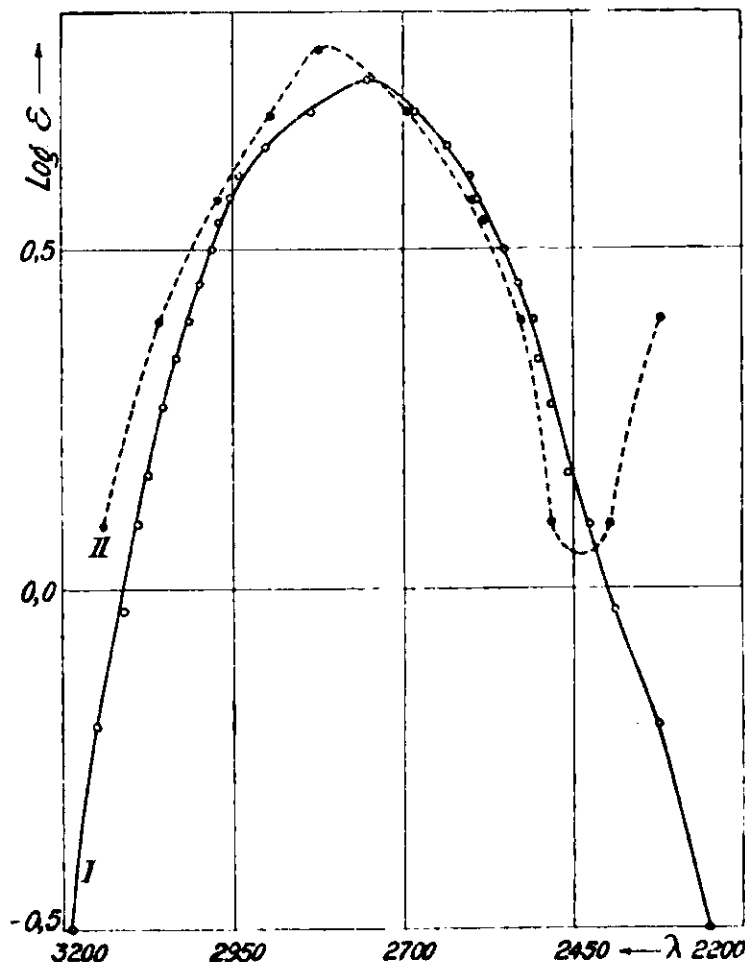


Fig. 1. — Spectres d'absorption de l'aldéhyde éthylique. Courbe I, forme normale (solution dans H^2O de p_H7). Courbe II, forme énolique (solution dans CO^3Na^2 $n/10$).

Le maximum de la courbe de la forme énolique se déplace légèrement vers le rouge (de 50 Å) et la valeur de ε est aussi légèrement augmentée.

Nous devons remarquer que les valeurs données par V. Henri (11) $\varepsilon = 6{,}2$ et $\lambda = 2775$, sont très rapprochées de celles que nous avons trouvées pour la constitution énolique. En échange nos courbes se trouvent d'accord avec celles présentées par Schou dans la p. 86 de son travail (3).

Propanal (C^3H^6O). — Avec le propanai, on doit aussi employer les mêmes précautions lorsqu'on désire observer la courbe parabolique ; si le milieu est légèrement alcalin la bande caractéristique

(11) V. Henri, Etudes de Photochimie, Gauthier-Villars, Paris, 1919, p. 85.

de l'énol se produit immédiatement. Quand l'action de l'alcali s'est prolongée pendant un temps assez long (voir tableau II) il y a disparition de tout le spectre caractéristique et l'absorption est déplacée vers le rouge, par la formation de l'hydrate on de polymères dépourvus de groupes chromophores.

Dans ce cas nous pouvons observer, ainsi que le fait noter V. Henri (11) que la bande d'absorption se déplace vers le rouge et que la valeur de ε augmente par l'addition d'un CH^2. Les valeurs que nous avons trouvées diffèrent de celles données par cet auteur ($\varepsilon = 10,0$ et $\lambda = 2788$).

Nous pensons que la courbe qu'il a publiée correspond comme dans le cas de l'éthanal à celle de la forme énolique, qui, comme nous l'avons démontré, se produit si facilement.

La courbe I-I*a* (*fig.* 2) est celle d'une solution récemment pré-

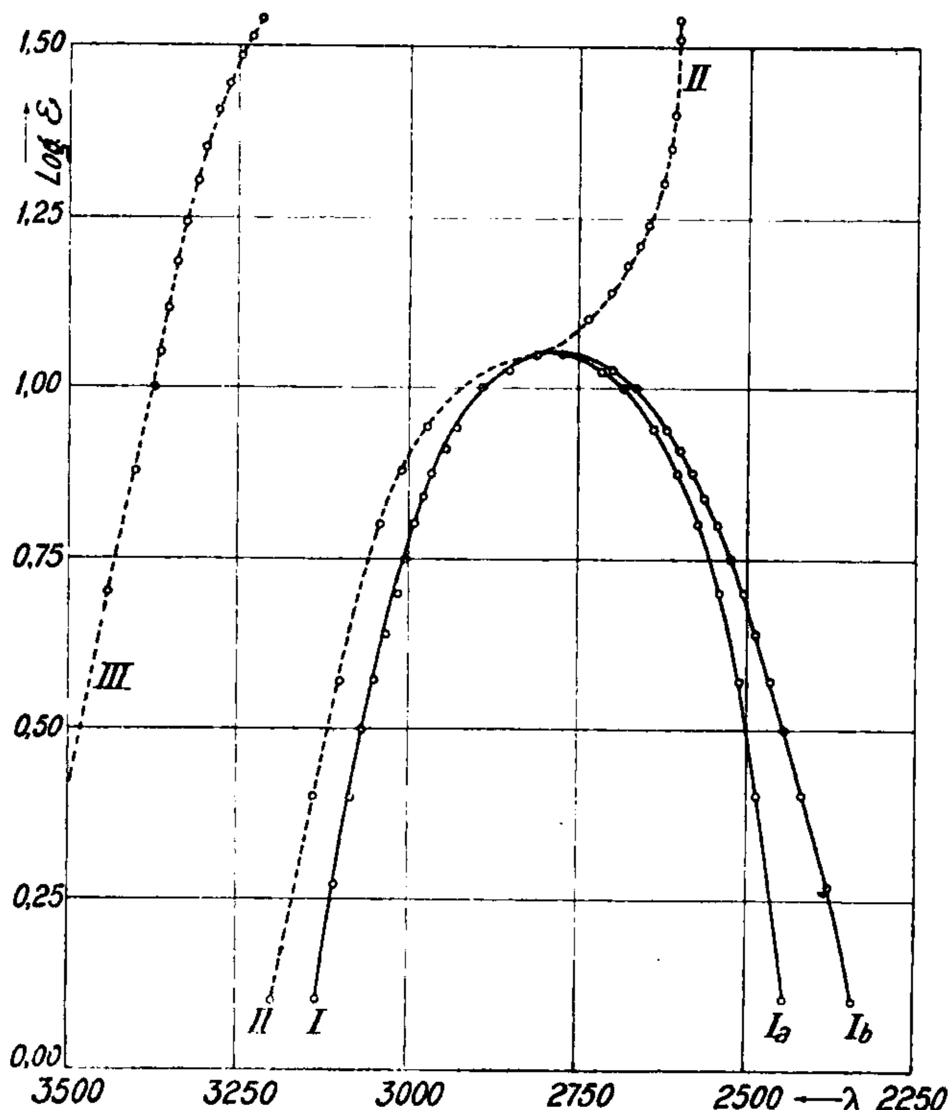


Fig. 2. — Spectres d'absorption du propanal. Courbe I-I*a* forme normale (solution dans H^2O de p^H7). Courbe I*b* commencement de l'énolisation (solution antérieure vieillie de 48 h.). Courbe II; forme énolique (solution dans CO^3Na^2 $n/10$) Courbe III, polymérisation complète (solution antérieure vieillie de 48 h.).

parée dans de l'eau distillée ; la courbe I-I*b* correspond à la même solution observée 48 heures après. Le léger déplacement que l'on y observe est dû, selon notre avis, au commencement de la transformation de la courbe normale dans celle de l'énol (courbe II) qui plus tard, vers les 72 heures, est totalement changée (courbe III) lorsque les formes normale et énolique sont totalement disparues.

Propanone (C^3H^6O). — Le comportement de l'acétone est bien curieux. Par ses propriétés chimiques, on admet qu'elle doit s'énoliser facilement ; en accord avec cette allure elle réduit énergiquement les solutions de nitrate mercureux mais, observée au spectroscope, elle ne donne pas la bande caractéristique de l'énol, si facile à observer dans les solutions des autres aldéhydes examinés.

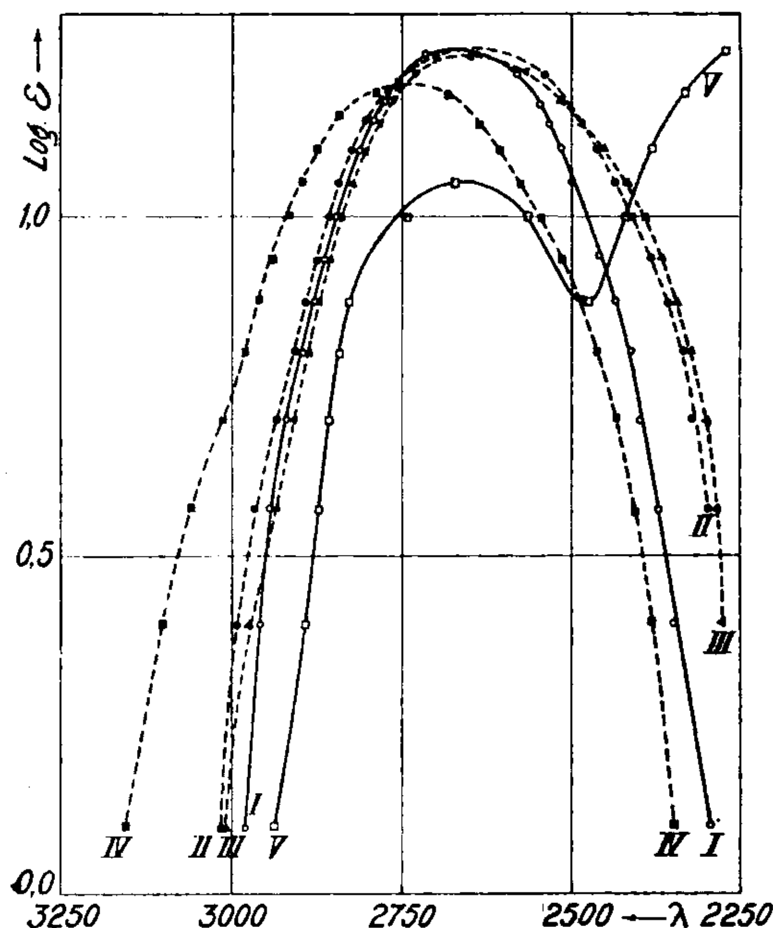


Fig. 3. — Spectres d'absorption de la propanone. Courbes I, II, III et IV, forme normale (solution dans H^2O, CO^3Na^2 *n*/10, HONa *n*/10 et éthylate de sodium *n*/10 dans alcool éthylique). Courbe V, forme énolique (solution dans NH^3 13*n*.).

Les solutions dans des milieux d'alcalinité croissante, carbonate de sodium *n*/10, hydrate de sodium *n*/10 et même éthylate de sodium dans de l'alcool éthylique, qui énolise le camphre, ne peuvent altérer la courbe de la fonction carbonylique normale.

Ce n'est que dans la solution préparée avec de l'ammoniaque commune (*d*. = 0,912), que nous sommes arrivés à obtenir la courbe caractéristique de la forme énolique, que Scheibe, Rössler et

Backenkōhler (12) avaient déjà observée antérieurement tout en l'attribuant à la formation d'un solvate, selon les idées directrices de leurs investigations.

Dans le cas de l'acétone il y a aussi une petite différence en ce qui concerne les valeurs de ε et de λ que nous avons trouvées et celles rapportées dans (11), mais la forme de la courbe est identique, il n'y a presque pas de différence, ce qui est facilement explicable en se rappelant ce que nous avons dit plus haut, à savoir que la propanone facilement énolisable au point de vue chimique, ne montre spectroscopiquement que la courbe d'absorption normale.

En utilisant les dissolvants indiqués antérieurement on n'observe que de petits déplacements du maximum d'absorption et de très petites variations dans les valeurs de ε.

Ce n'est que dans la solution d'ammoniaque 13 *n* que nous arrivons à obtenir la bande d'absorption de la forme énolique (*fig.* 3 courbe V).

Acroléine (C^3H^4O). — Du fait que l'acroléine réduit instantanément la solution de nitrate mercureux, nous supposons qu'elle doit contenir beaucoup de forme énolique libre :



$CH^2{=}CH.CH{=}O \qquad CH^2{=}C{=}CH.OH$

La grande réactivité chimique de cet aldéhyde, la facilité extrême avec laquelle il se polymérise en formant du disacryle et d'autres substances résineuses, la réaction si énergique qu'il produit avec la phénylhydrazine sans donner lieu à la formation de phénylhydrazone, comme un aldéhyde quelconque, mais à celle du noyau pyrrazolinique ainsi que le font l'ester acétylacétique et bien d'autres substances énolisables, toutes ces façons de réagir de l'acroléine pourraient trouver peut être une explication plausible en admettant l'existence de cette forme énolique qui devrait posséder bien exaltées les propriétés de la double liaison.

Les valeurs de la réfraction moléculaire calculée pour les deux formes, normale et énolique, de l'acroléine, en employant les coefficients d'Eisenlohr (13) et sa comparaison avec la valeur anormale trouvée expérimentalement (voir Tableau VI) donnent un argument de plus en faveur de notre manière de voir.

Tableau VI.

Calcul de la réfraction moléculaire de l'acroléine pour ses formes normale et énolique. Valeurs pour Hα, formule de Lorenz et Lorentz.

$CH^2{=}CH{-}CH{=}O$		$CH^2{=}C{=}C{<}^{H}_{OH}$	
CH^2	4,598	CH^2	4,598
2C 2 × 2,413	4,826	2C 2 × 2,413	4,826
2H 2 × 1,092	2,184	2H 2 × 1,092	2,184
O de CO	2,189	O de OH	1,522
Double liaison	1,686	Deux doubles liaisons 2 × 1,686	3,372
Calculé	15,483	Calculé	16,502

Valeur trouvée expérimentalement : 16,01

(12) Scheibe, Rössler et Backenköhler, *D. ch. G.*, 1925, t. 58 p. 586.

(13) Smiles et Herzog, *Chem. Konstit. und Physik. Eigensch.*, Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1914, p. 282.

En comparant ces chiffres on peut observer immédiatement que la valeur trouvée se place presque au milieu des valeurs extrêmes correspondant à la réfraction moléculaire calculée pour chaque forme pure (15,99) comme si en réalité l'acroléine dans son état liquide n'était pas constituée par une seule espèce chimique mais au contraire par un mélange en équilibre des deux formes aldéhydique et énolique.

Toutes les courbes obtenues avec l'acroléine (*fig.* 4, courbes I, II et III) possèdent le même maximum et ne diffèrent quelque peu que par la valeur de ε en relation avec ce maximum. Les solutions préparées dans du CO^3Na^2 $n/10$ se polymérisent assez rapidement, comme le montre leur comportement chimique, et donnent une courbe d'absorption analogue à celle observée dans les mêmes cir-

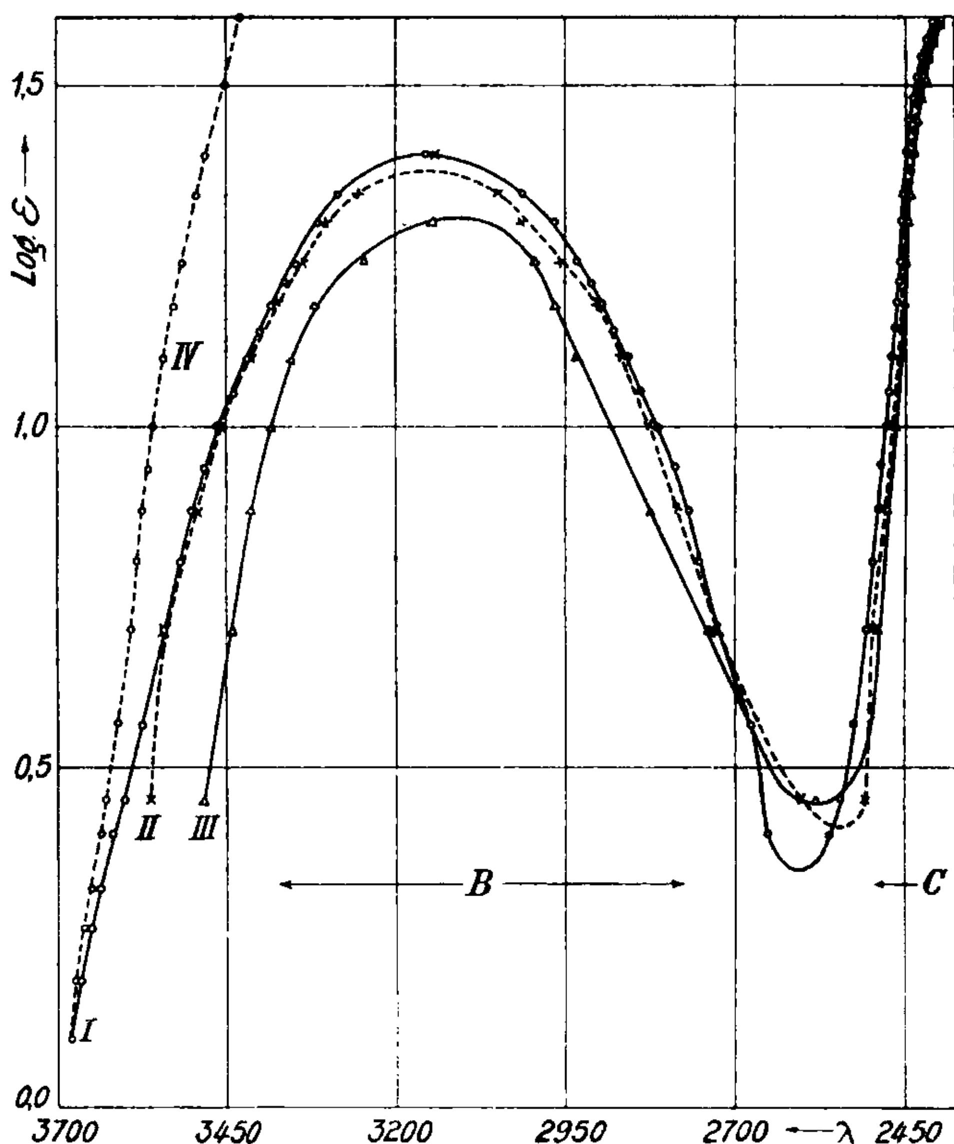


Fig. 4. — Spectres d'absorption de l'acroléine. Courbes I, II et III, mélange en équilibre des formes normale et énolique (solution dans H^2O, acide acétique $n/10$ et tétraborate de sodium $n/10$). Courbe IV, polymérisation totale. (Solution dans CO^3Na^2 $n/10$).

constances pour le propanal; cette transformation s'effectue rapidement ainsi que le montre la courbe IV de la figure 4, obtenue avec une solution récemment préparée.

Le spectre d'absorption des vapeurs d'acroléine a été observé par V. Henri (14) qui délimite trois régions différentes d'absorption dont deux, indiquées dans la *figure* 4 (B et C) coïncident avec les bandes d'absorption du corps en solution.

La première de ces bandes d'absorption dont le maximum est situé à $\lambda = 3150$ Å est produite par le groupe C=O moins réfrangible, tandis que l'autre avec son maximum $\lambda = 2400$ correspond aux

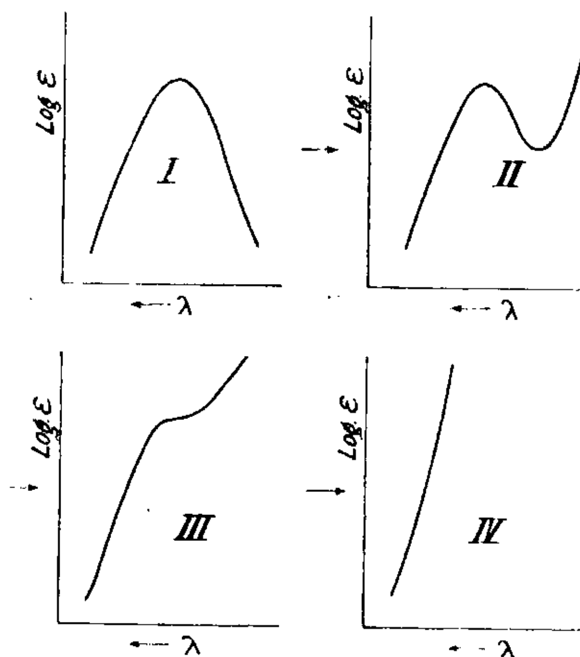


Fig. 5.

doubles liaisons éthyléniques, plus réfrangibles. La courbe de l'acroléine ne change pas parce que son spectre résulte de la superposition de ceux de l'acroléine normale, qui donne les deux bandes décrites, avec celui de sa forme énolique, qui montre seulement la bande correspondante aux liaisons éthyléniques. C'est un fait qui a été mis évidence par V. Henri (15) et qui est d'accord avec les déterminations de la réfraction moléculaire.

(Facultad de Quimica y Farmacia et Instituto de Fisica,
La Plata - Argentina.)

(14) V. Henri, Structure des molécules, Hermann, Paris, 1925, p. 85.
(15) V. Henri, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 844.

N° 126. — Sur le 2-aminocyclopentanol et son dédoublement en ses antipodes optiques ; par MM. Marcel GODCHOT et Max MOUSSERON.

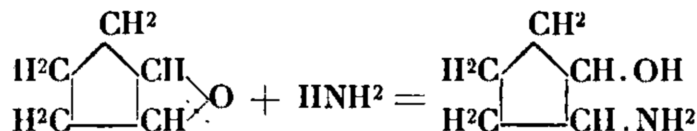
(23.7.1932.)

Le 2-aminocyclopentanol $C^5H^{11}ON$ (Eb_{760} : 205-206°) a eté préparé par action de l'ammoniaque sur l'époxycyclopentane ; ce nouveau amino-alcool cyclanique, qui constitue un des deux stéréoisomères théoriquement possibles, a servi à obtenir une série de dérivés et entre autres la 2-chlorocyclopentylamine. Ce 2-aminocyclopentanol a pu être dédoublé par cristallisation fractionnée de son tartrate acide *d* ou *l*, et on a séparé les chlorhydrates énantiomorphes ($\alpha_D = \pm 29°,32$) ainsi que les bases actives ($\alpha_D = \pm 38°,18$) ; enfin il est possible de passer d'un inverse optique à l'autre à l'aide de l' « inversion de Walden ».

Il nous a paru intéressant de faire une étude de quelques amino-alcools hydrocycliques appartenant à divers cycles. Dans ce premier mémoire, nous décrirons la préparation du 2-aminocyclopentanol racémique, puis son dédoublement en ses énantiomorphes.

1. *Préparation du 2-aminocyclopentanol* $C^5H^{11}ON$.

Cet amino-alcool, inconnu jusqu'ici, a pu être obtenu par nous à l'aide de la réaction générale de l'ammoniaque sur les oxydes d'éthylène ; l'action de l'ammoniaque sur l'époxycyclopentane nous fournit en effet le 2-aminocyclopentanol :



Il est probable, sans pouvoir du reste l'affirmer, que le 2-aminocyclopentanol obtenu ainsi constitue l'isomère *trans*, car le cyclopentane-diol-1.2 obtenu par action de l'eau sur l'époxycyclopentane est le dérivé *trans*, ainsi que Van Loon (1) l'a démontré.

Indiquons le procédé d'obtention du 2-aminocyclopentanol.

La cyclopentanone (Eb_{760} : 131-132°) a été préparée avec un rendement excellent par chauffage à 290-295° d'un mélange de 200 g. d'acide adipique et 10 g. de carbonate de baryum selon la technique de Boedtker (2), par réduction à l'alcool absolu et le sodium; on obtient le cyclopentanol (Eb_{760} : 138-139°) qui, déshydraté par l'anhydride phtalique bouillant fournit le cyclopentène (Eb_{760} : 45°), celui-ci traité par la monochlorurée en milieu acétique selon le procédé de Béhal et Detœuf (3) donne le 2-chlorocyclopentanol (Eb_{16} : 68°) qui, en solution éthérée et sous l'action de la potasse solide conduit à l'époxycyclopentane (Eb_{760} : 102-103°).

(1) Van Loon, Thèse, Delft, 1919.
(2) Boedtker, *Journ. Pharm. et Chim.* (8), t. 14, 1932, p. 225.
(3) Béhal et Detoeuf, *C. R.*, 1911, t. 153, p. 1229.

Dans un autoclave, on dispose 35 g. d'époxycyclopentane et 150 cm³ d'ammoniaque à 22° B°, puis on chauffe 1 h. 1/2 à 115°; après avoir chassé l'ammoniaque par distillation, on rectifie le résidu et on obtient ainsi un liquide (Eb_{13}: 114-115°; Eb_{760} : 205-206°), fortement visqueux, très soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, peu soluble dans l'éther, se carbonatant avec facilité.

La *réfraction moléculaire* a été déterminée et a conduit aux résultats suivants : $d_{15} = 1{,}0617$, $n_D^{15} = 1{,}4965$. R. M. trouvée : 27,81. — Calculée pour $C^5H^{11}ON$: 28,03.

La *viscosité absolue* a été obtenue par le viscosimètre de Baume : $\eta_{15} = 2{,}083$.

Détermination de l'alcalinité. — Subst., 0,099 g.; SO^4H^2 $n/10$ (hélianthine), 9,6 cm³. — Trouvé : 0,097 g.

Dosage N (Microkjeldahl). — Subst., 0,0175 g.; SO^4H^2 $n/100$ combiné, 16,8 cm³. — Trouvé N 0/0, 13,43. — Calculé pour $C^5H^{11}ON$, N 0/0, 13,86.

Ces résultats nous permettent d'assigner à la base analysée la formule d'un 2-aminocyclopentanol.

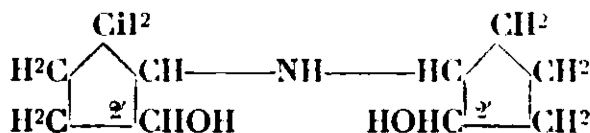
Lors de la préparation de l'amino-alcool, nous avons observé qu'après avoir séparé par distillation la fraction Eb_{13}: 114-115°, il restait un liquide fortement visqueux passant dans le vide Eb_{13}: 190-195°; après redistillation on obtient un liquide à peine coloré, très alcalin, soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, moins soluble dans le benzène, faiblement soluble dans l'éther, l'éther de pétrole.

Quelques déterminations analytiques ont été effectuées.

Détermination de l'alcalinité. — Subst., 0,194 g.: SO^4H^2 $n/10$ (hélianthine), 10,4 cm³. — Trouvé : P. M = 183.

Dosage N (Microkjeldahl). — Subst., 0,017 g.; SO^4H^2 $n/100$, 9,2 cm³. — Trouvé : N 0/0, 7,57. — Calculé pour $C^{10}H^9O^2N$: N 0/0, 7,56.

Ces résultats nous permettent donc d'attribuer à la base (Eb_{13} : 194-195°) la formule $C^{10}H^9O^2N$, représentant vraisemblablement celle d'une dioxy-2.2'-cyclopentylamine.



De plus, ce composé est susceptible de fournir un dérivé nitrosé, cristallisable dans l'alcool, F. 195-196°, prouvant ainsi qu'il existe une fonction amine secondaire.

II. *Quelques dérivés du 2-aminocyclopentanol.*

Chlorhydrate. — Ce sel est obtenu par action de l'éther saturé de gaz chlorhydrique sur une solution éthérée de la base, le précipité essoré et lavé à l'éther puis desséché dans le vide ; il se présente sons forme de petits prismes, extrêmement solubles dans l'eau, se sublimant avant de fondre, et possédant un point de fusion de 192-193° en tube capillaire fermé.

Dosage ClH (Vohlard). — Subst., 0,100 g.; NO^3Ag *n*/10 combiné, 7,3 cm³. — Trouvé : ClH 0/0, 26,64. — Calculé pour $C^5H^{11}ON.ClH$: ClH 0/0, 26,61.

Chloroplatinate. — On l'obtient par action du chlorure de platine sur la solution de chlorhydrate ; après évaporation et reprise par l'alcool absolu et l'éther, ce sel se sépare sous forme d'une poudre jaune, microcristalline, se décomposant vers 250° avant de fondre.

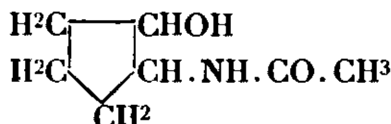
Dosage Pt. — Subst., 0,400 g. ; Pt, 0,163. — Trouvé : Pt 0/0, 40,75. — Calculé pour $C^5H^{11}ON.ClH.Cl^4Pt$: Pt 0/0, 41,09.

Sel de mercure. — Il est préparé par action du chlorure mercurique sur une solution de chlorhydrate de la base ; le précipité blanc obtenu est lavé à l'eau dans laquelle il est faiblement soluble.

Dosage Hg. — Subst., 0,275 g. ; SHg, 0,161 g. — Trouvé : Hg 0/0, 48,73. — Calculé pour $C^5H^{11}ON.ClH.Cl^2Hg$: Hg 0/0, 48,72.

Picrate. — Ce dérivé n'a pu être obtenu, car aucun précipité n'a pu être isolé dans divers milieux.

Acétyl-2-aminocyclopentanol $C^7H^{13}O^2N$.



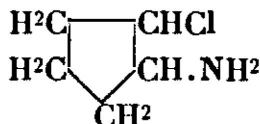
Le 2-aminocyclopentanol est traité par un excès d'anhydride acétique, après abandon de 2 à 3 jours, on distille dans le vide l'excès d'anhydride acétique, puis on fractionne le résidu par distillation ; on obtient ainsi un liquide huileux, incolore Eb_{15} : 194-195°.

Dosage N (Microkjeidahl). — Subst., 0,018 g. ; SO^4H^2 *n*/100 combiné, 12,5 cm³. — Trouvé : N 0/0, 9,72. — Calculé pour $C^7H^{13}O^2N$: N 0/0, 9,78.

p-Toluène-sulfo-2-aminocyclopentanol.

On met en contact 9,30 g. de *p*-toluènesulfochlorure, 5,20 g. d'aminocyclopentanol, 50 g. de tétrachlorure de carbone et 5 g. de pyridine ; après avoir agité quelques heures, on décante la couche tétrachlorocarbonique qui est desséchée sur le sulfate de sodium anhydre et distillée ; le résidu est abandonné dans le vide et repris par un mélange de benzène et d'éther de pétrole en vue d'une cristallisation ; il se sépare des cristaux incolores fusibles à 142-143°, en tube capillaire fermé.

2-Chlorocyclopentylamine $C^5H^{10}NCl$.



On projette peu à peu 10 g. de chlorhydrate du 2-aminocyclopentanol dans un mélange refroidi à —5° contenant 20 g. de penta-

chlorure de phosphore et 50 cm^3 de chloroforme exempt d'eau et d'alcool ; on reprend ensuite avec précaution par de l'eau, puis on fait bouillir avec un réfrigérant ascendant ; après avoir chassé le chloroforme par distillation on traite par la soude et extrait de nombreuses fois à l'éther ; le solvant distillé, on fractionne le résidu en prélevant le liquide incolore Eb_{12} : 63-64°.

Certaines déterminations analytiques ont été effectuées sur ce nouveau corps.

Détermination de l'alcalinité. — Subst., 0,087 g. ; SO^4H^2 $n/10$ (hélianthine) 7,2 cm^3. — Trouvé : 0,086 g.

Réfraction moléculaire. — $d_{15} = 1{,}1026$; $n_D^{15} = 1{,}4885$. — R. M. trouvée : 31,25. — R. M. calculée pour $C^5H^{10}NCl$: 31,38.

CHLORHYDRATE DE LA 2-CHLOROCYCLOPENTYLAMINE. — La solution éthérée de 2-chlorocyclopentylamine est traitée par l'acide chlorhydrique gazeux et sec ; le chlorhydrate formé est recueilli et lavé à l'éther P. F. = 169-170°.

Dosage ClH (Vohlard). — Subst., 0,101 g. ; NO^3Ag $n/10$ combiné, 6,4 cm^3. — Trouvé : ClH 0/0, 23,13. — Calculé pour $C^5H^{10}NCl.ClH$: ClH 0/0, 23,38.

III. *Dédoublement du 2-aminocyclopentanol.*

Nous avons envisagé le dédoublement de cet amino-alcool par cristallisation fractionnée de sels actifs : cependant ni l'acide quinique *l*, ni l'acide malique *l*, ni l'acide bromocampho-β-sulfonique n'ont pu fournir de sels bien cristallisés, et seul l'acide tartrique *d* ou *l* a donné un tartrate nettement cristallisé.

TARTRATE ACIDE *d* DU 2-AMINOCYCLOPENTANOL RACÉMIQUE. — On l'obtient en mélangeant les deux solutions dans l'alcool absolu d'acide tartrique *d* et de la base, pris en proportions équimoléculaires ; il se précipite aussitôt une masse cristalline que l'on essore ; ce sel se présente sous forme de petits prismes fusibles à 69-70°.

Détermination de l'acidité. — Subst., 0,131 g. ; HONa $n/10$ (phtaléine), 5,2 cm^3 — Trouvé : 0,130 g.

Détermination du pouvoir rotatoire. — Subst., 1 g. ; V = 15 cm^3, $l = 2$, $\alpha = +1°{,}90$. — Trouvé : $(\alpha)_D = +14°{,}25$.

On a ensuite envisagé le dédoublement de ce tartrate acide *d* du 2-aminocyclopentanol racémique : or il est presque insoluble dans l'alcool absolu et facilement soluble dans l'eau, aussi avons-nous étudié la scission dans l'alcool éthylique à 80°.

Dans ces conditions, on observe tout d'abord un dépôt correspondant à 30-35 0/0 de la masse totale ; après recristallisation dans l'alcool à 80°, on obtient des cristaux prismatiques, peu solubles, réfringents, fusibles à 77-78°, représentant le tartrate *d* du 2-aminocyclopentauol *d*. Son pouvoir rotatoire a été déterminé et trouvé constant après recristallisation. Subst., 1 g. ; V = 15 cm^3, $l = 2$, $\alpha = +3°{,}94$. — Trouvé : $(\alpha)_D = +29°{,}55$.

En poursuivant la cristallisation fractionnée dans l'alcool à 80° on sépare ensuite des cristaux en forme d'aiguilles qui, après de nombreuses cristallisations dans l'alcool à 80°, présentent les cons-

tantes suivantes : F. = 74-75°, $(\alpha)_D = +8°,10$ (subst., 1 g. V = 15 cm³, $l = 2$, $\alpha = +1°,10$); l'acidité a été déterminée en présence de phtaléine.

En renouvelant plusieurs séries d'essais de dédoublement, on parvient constamment à isoler les deux tartrates *d* : $(\alpha)_D = +29°,55$ et $(\alpha)_D = +8°,10$.

Si comme acide actif uni à la base, on remplace l'acide tartrique droit par l'acide tartrique gauche, on obtient par précipitation dans l'alcool absolu le tartrate acide *l* du 2-aminocyclopentanol racémique F. 69-70°, $(\alpha)_D = -14°,47$. (Subst., 1 g, ; V = 15 cm³, $l = 2$, $\alpha = -1°,93$).

Par cristallisation fractionnée de ce sel dans l'alcool à 80°, on a des cristaux qui après recristallisation sont fusibles à 77-78° et possèdent un pouvoir rotatoire $(\alpha_D) = -29°,40$. (Subst.. 1 g.; V = 15 cm³; $l = 2$, $\alpha = -3°,92$), représentant le tartrate *l* du 2-aminocyclopentanol *l*. En continuant le fractionnement, on sépare un nouveau dépôt qui après plusieurs recristallisations possède les constantes : F. = 74-75°, $(\alpha)_D = -8°,02$. (Subst., 1 g.; V = 15 cm³; $l = 2$; $\alpha = -1°,07$).

Il existe donc un parallélisme manifeste en comparant les corps obtenus par dédoublement avec l'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche; on arrive chaque fois, après avoir isolé un tiers environ du tartrate *d* ou *l* de l'amino-alcool actif *d* ou *l*, à un racémique partiel $(\alpha)_D = \pm 8°,10$.

IV. *Obtention des 2-aminocyclopentanols actifs.*

Nous avons donc pu séparer par dédoublement à partir des acides tartriques *d* ou *l* :

le tartrate acide *d*. 2.aminocyclopentanol *d*.......	$(\alpha)_D = +29°,55$
le tartrate acide *l*. 2.aminocyclopentanol *l*........	$(\alpha)_D = -29°,40$
et, en mettant à part les dépôts obtenus par la suite un racémique partiel........................	$(\alpha)_D = \pm 8°,10$

Comment obtenir les deux amino-alcools actifs ?

Afin d'avoir les bases exemptes d'acide tartrique *d* ou *l*, nous avons préféré passer par l'intermédiaire des chlorhydrates. Pour cela, le tartrate de la base active est traité par de la soude et la base ainsi libérée est extraite par un mélange d'éther et de chloroforme; la solution est saturée d'acide chlorhydrique gazeux et sec, et le chlorhydrate obtenu lavé à l'éther puis séché dans le vide.

On isole ainsi les chlorhydrates actifs, fusibles tous deux à 155-156° en tube capillaire fermé; par mélange à parties égales on reconstitue le chlorhydrate racémique F. 192-193°.

Dosage ClH (Vohlard). = Subst., 0,120 g.; NO^3Ag $n/10$, 8,7 cm³.— Trouvé : ClH 0/0, 26,46. — Calculé pour $C^5H^{11}ON.ClH$: ClH 0/0, 26,61.

Détermination du pouvoir rotatoire du chlorhydrate droit. — Subst., 1 g.; V = 15 cm³; $l = 2$; $\alpha = +3°,90$. — Trouvé : $(\alpha)_D = +29°,32$.

Détermination du pouvoir rotatoire du chlorhydrate gauche. — Subst., 1 g.; V = 15 cm³; $l = 2$; $\alpha = -3°,89$. = Trouvé : $(\alpha)_D = -29°,17$.

Nous avons montré que le traitement par l'acide chlorhydrique n'apportait pas de racémisation; pour cela, le chlorhydrate actif est à nouveau traité par la soude, la base extraite à l'éther et le chlorhydrate reformé: aucune variation du pouvoir rotatoire n'est constatée.

Ayant ainsi les chlorhydrates, nous avons préparé les bases actives en les traitant par la soude et extrayant au chloroforme; après distillation du solvant, on recueille un liquide incolore, fortement visqueux, se carbonatant facilement, peu soluble dans l'éther, très soluble dans le chloroforme; après distillation dans le vide, Eb_{13} : 116-117° (4) le 2-aminocyclopentanol *d* présente les caractères suivants:

Réfraction moléculaire. — $d_{15} = 1{,}0410$; $n_D^{15} = 1{,}4769$; R. M. trouvée: 27,40. — R. M. calculée pour $C^5H^{11}ON$: 28,03.
Viscosité absolue. — $\eta_{15} = 2{,}1738$.

Ces constantes sont donc légèrement différentes de celles trouvées pour le 2-aminocyclopentanol racémique, en particulier l'amino-alcool actif possède une viscosité un peu plus élevée.

Détermination de l'alcalinité. — Subst., 0,084 g.; SO^4H^2 *n*/10 (hélianthine), 8,2 cm³. — Trouvé: 0,083 g.
Dosage N (Microkjeldahl). — Subst., 0,014 g.; SO^4H^2 *n*/100 combiné, 13,5 cm³. — Trouvé: N 0/0, 13,50. — Calculé pour $C^5H^{11}ON$: N 0/0, 13,86.
Détermination du pouvoir rotatoire. — Subst., 0,825 g.; V = 15 cm³; *l* = 2; $\alpha = +4°{,}20$. — Trouvé; $(\alpha)_D = +38°{,}18$.

Les pouvoirs rotatoires des deux bases sont sensiblement les mêmes $(\alpha)_D = -38°{,}05$.

En résumé on a obtenu par dédoublement du 2-aminocyclopentanol racémique:

2.aminocyclopentanol *d*..........	Eb_{13} = 116-117°	$(\alpha)_D$ = +38°,18
2.aminocyclopentanol *l*..........	Eb_{13} = 116-117°	−38°,05
ClH. 2.aminocyclopentanol *d*.....	F = 155-156°	+29°,32
ClH. 2.aminocyclopentanol *l*.....	F = 155-156°	−29°,17

Le 2.aminocyclopentanol a donc été dédoublé en ses énantiomorphes.

Examinons maintenant le tartrate *d* acide $(\alpha)_D = +8°{,}10$ obtenu au cours du dédoublement par l'acide tartrique *d*.

En le traitant comme il vient d'être indiqué, on isole un chlorhydrate ayant un pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +11°{,}13$. (Subst., 1,500 g.; V = 10 cm³; *l* = 1; $\alpha = +1°{,}67$) qui représente un mélange des chlorhydrates *d* et *l*, et correspondant vraisemblablement à un tartrate acide *d* du 2-aminocyclopentanol racémique partiel.

Du reste, en soumettant le tartrate $(\alpha)_D = +8°{,}10$ à une cristallisation fractionnée dans l'alcool à 80°, mais cette fois à une température de 35°, on parvient à faire varier le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +4°{,}95$ montrant qu'à cette température le dédoublement du racémique

(4) On a vérifié qu'aucune racémisation ne se produit durant la distillation, le pouvoir rotatoire restant constant avant et après.

partiel peut être réalisé ; cependant la cristallisation devenant difficile, nous avons renoncé à isoler ainsi les tartrates *d* des deux bases actives. Ce fait est à rapprocher de l'étude de Ladenbourg sur le racémate de strychnine qui se dissocie au-dessus de 30°, en tartrates *d* et *l* de strychnine.

V. *Étude de la dispersion rotatoire.*

Le pouvoir rotatoire des chlorhydrates actifs a été déterminé pour diverses longueurs d'onde en utilisant un polarimètre Jobin-Yvon de grande précision, donnant le centième de degré ; les différentes radiations provenaient d'un arc au mercure de grande puissance Gallois, suivi d'un monochromateur de Bruhat.

Voici les résultats obtenus avec le chlorhydrate du 2-aminocyclopentanol droit.

Subst., 1,500 g. $V = 10$ cm³ $l = 1$

$\alpha = +4°,40$	$(\alpha)_{589} = +29°,33$
$\alpha = +4°,59$	$(\alpha)_{579} = +30°,60$
$\alpha = +5°,19$	$(\alpha)_{546} = +34°,60$
$\alpha = +8°,56$	$(\alpha)_{436} = +57°,06$

Les rapports de dispersion rotatoire sont donc :

$$\frac{\alpha_{546}}{\alpha_{579}} = 1,130 \qquad \frac{\alpha_{436}}{\alpha_{546}} = 1,649$$

En faisant varier la concentration et la température, on n'observe pas de variation dans le rapport de dispersion, prouvant que cette dernière est normale dans le cas étudié.

Notons enfin que le rapport concernant le chlorhydrate provenant du tartrate du racémique partiel, est identique : $\frac{\alpha_i}{\alpha_v} = \frac{21°,67}{13°,13} = 1,650.$

VI. *Inversion de Walden.*

Nous avons pensé que l'on pouvait passer d'un énantiomorphe à l'autre en réalisant une « inversion de Walden » ; celle-ci est possible si, partant d'un antipode optique du 2-aminocyclopentanol, on obtient l'autre après passage par la 2-chlorocyclopentylamine. Le chlorhydrate droit $(\alpha)_D = +29°,32$ est traité comme il a été indiqué (p. 1272) par le pentachlorure de phosphore en milieu chloroformique à 5° ; après avoir repris par l'eau, porté à l'ébullition, traité par la soude et extrait à l'éther, on obtient la 2-chlorocyclopentylamine active Eb_{12} : 61-62°.

Détermination du pouvoir rotatoire. — Subst., 0,500 g. ; $V = 15$ cm³ ; $l = 2$; $\alpha = -3°,0$; $(\alpha)_D = -45°,0$.

Il y a donc inversion de signe dans le pouvoir rotatoire, fait souvent signalé pour les esters et les sels actifs.

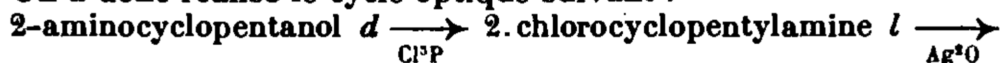
Nous avons ensuite envisagé l'action de l'oxyde d'argent sur cette 2-chlorocyclopentylamine active ; pour cela on a placé dans un erlenmeyer 2,500 g. chloro-amine en présence de 4 g. NO^3Ag, 6 g. CO^3Na^2 et 50 cm³ d'eau ; après agitation et chauffage à 40° durant deux heures, on a alcalinisé par la soude et extrait de nombreuses fois à l'éther et la solution est traitée par l'acide chlorhydrique

gazeux et sec ; le chlorhydrate ainsi précipité est essoré et lavé à l'éther F. 155-156°.

Détermination da pouvoir rotatoire. — Subst., 0,726 g. ; V = 10cm³ ; $l = 1$; $\alpha = -2°,10$. — Trouvé : $(\alpha)_D = -28°,92$.

L'inversion est donc sensiblement totale puisque le chlorhydrate dont on était parti possédait un pouvoir rotatoire de $(\alpha)_D = +29°,32$.

On a donc réalisé le cycle optique suivant :



2-aminocyclopentanol *l*.

L'inversion de Walden, qui jusqu'ici avait été surtout réalisée dans la série acyclique, peut donc s'appliquer à la série hydrocyclique, les cas connus dans ce dernier cas étant plutôt rares (5).

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

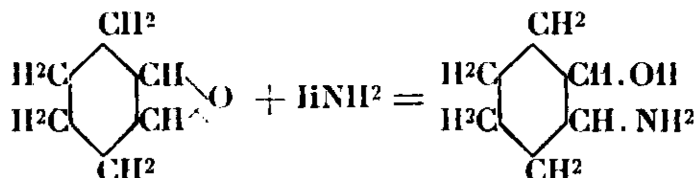
N° 127. — Sur le dédoublement du 2-aminocyclohexanol en ses antipodes optiques; par MM. Marcel GODCHOT et Max MOUSSERON.

(23.7.1932.)

Le 2-aminocyclohexanol $C^6H^{13}ON$ (F. 66°), préparé par Bruuel par action de l'ammoniaque sur l'époxycyclohexane, a été dédoublé par cristallisation fractionnée dans l'alcool à 80° de son tartrate acide *d.* et *l.*; les chlorhydrates actifs ($\alpha_D = \pm 31°,69$) et les 2-aminocyclohexanols *d.* et *l.* ($\alpha_D = \pm 40°,12$) ont été ainsi isolés. Leur dispersion rotatoire a été étudiée, et on a montré que l'on pouvait passer d'un antipode à l'autre par « inversion de Walden. »

Parmi les amino-alcools cyclaniques, le 2-aminocyclohexanol, qui paraît être le seul connu avant nos recherches, avait été préparé par Brunei (1) par action de l'ammoniaque sur l'époxycyclohexane, et par Osterberg et Kendall (2) en traitant une solution alcoolique de 2-chlorocyclohexanol par l'ammoniaque.

Nous avons préféré utiliser le premier mode d'obtention, schématisé par la réaction :



I. *Préparation du 2-aminocyclohexanol* : $C^6H^{13}ON$.

Le cyclohexanol, déshydraté par l'acide sulfurique, fournit le cyclohexène (Eb_{760} : 83-84°), qui, traité par la monochlorurée en milieu acétique, conduit au 2-chlorocyclohexanol (Eb_{16} : 84-85°); la

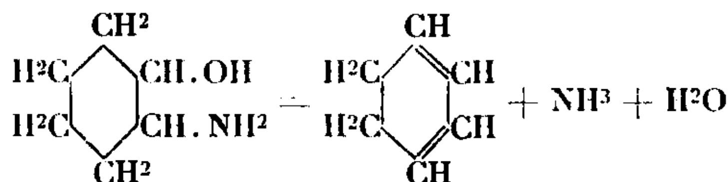
(5) M. Godchot et M. Mousseron, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 2061.
(1) Brunel, *Thèse sciences*, Paris, 1905.
(2) Osterberg et Kendall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, t. 42, p. 2616.

solution éthérée de ce dernier est agitée avec de la potasse finement pulvérisée ce qui donne l'époxycyclohexane (Eb_{760} : 130-131°).

Dans un autoclave, on dispose 30 g. d'époxycyclohexane et 150 cm³ d'ammoniaque à 22° Bé, et on chauffe deux heures à 115-120°; après avoir chassé l'ammoniaque par chauffage, on poursuit la distillation en recueillant le liquide passant à 213-214° sous la pression ordinaire; le distillat très visqueux prend en masse par refroidissement (F. 66°); ces constantes sont identiques à celles indiquées par Brunel.

Vers la fin de la distillation, on recueille un liquide non miscible à l'eau et dont l'odeur rappelle celle d'un carbure; par fractionnement on parvient à séparer un liquide très mobile Eb_{760} : 82-83°, $d_{20} = 0{,}843$, rappelant les données de Harriès (3) pour le cyclohexadiène. Du reste, ce carbure traité par le brome en solution chloroformique fournit, après recristallisation dans l'alcool méthylique, de longues aiguilles quadratiques incolores F. 108-109°, correspondant au dérivé dibromé de Harriès.

Le cyclohexadiène peut donc prendre naissance par chauffage prolongé du 2-aminocyclohexanol, selon la réaction :



Le 2-aminocyclohexanol peut exister sous deux formes spatiales *cis* et *trans*; Brunei a attribué au corps préparé par lui (F. 66°) la configuration *cis*; or, Derx (4) a montré que le cyclohexanediol-1.2 correspondant, obtenu par action de l'eau sur l'époxycyclohexane possède la structure *trans*, seule dédoublable; il est donc probable, sans pouvoir l'affirmer pourtant, que l'amino-alcool de Brunei, vu son mode de formation rappelant celui du glycol précédent, soit également un dérivé *trans*.

Notons de plus que les 2-aminocyclohexanols *cis* et *trans* sont également dédoublables, tous deux ne possédant ni plan, ni centre de symétrie.

II. — *Dédoublement du 2-aminocyclohexanol.*

En vue d'effectuer ce dédoublement, nous avons tenté d'atteindre l'éther sulfurique $(CH^2)^4\!<\!\begin{matrix}CH\text{-}NH^2\\ CH\text{-}O\text{-}SO^2OH\end{matrix}$, qui, par combinaison avec une base active, telle que la strychnine, aurait pu donner un sel susceptible de se dédoubler par cristallisation fractionnée; cependant ayant échoué dans la préparation de cet éther-sel, nous avons examiné le dédoublement du 2-aminocyclohexanol à l'aide d'acides actifs; mais ni l'acide quinique *l.*, ni l'acide malique *l.*, ni

(3) Harriès, *D. ch. G.*, 1899, t. 45, p. 2586.
(4) Derx, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1922, t. 41, p. 318.

l'acide campho-β-sulfonique *d.* n'ont pu être utilisés, les sels obtenus étant difficilement cristallisables. Seul, l'acide tartrique *d.* ou *l.* fournit un tartrate acide du 2-aminocyclohexanol parfaitement cristallisé.

Ce sel a été préparé en mélangeant les quantités équimoléculaires d'acide actif et de base, en milieu alcool absolu; on sépare ainsi des prismes incolores, très peu solubles dans l'alcool fort, très solubles dans l'eau, F. 152-153°.

Quelques déterminations analytiques ont été effectuées :

Détermination de l'acidité. — Subst., 0,150 g.; HONa $n/10$ (phtaléine), 5,65 cm³. — Trouvé : 0,150 g.

Dosage N (Microkjeldahl). — Subst., 0,022 g.; SO^4H^2 $n/100$ combiné, 8,1 cm³. — Trouvé : N 0/0, 5,15. — Calculé pour $C^6H^{13}ON.C^4O^6H^6$: N 0/0, 5,28.

Détermination du pouvoir rotatoire. — Subst., 1 g.; V., 15 cm³, *l.*, 2; $\alpha = +2°,30$. — Trouvé : $(\alpha)_D = +17°,25$.

Ces résultats prouvent que l'on a bien le tartrate acide *d.* du 2-aminocyclohexanol racémique. Envisageons son dédoublement.

Après avoir examiné la cristallisation fractionnée dans divers solvants, nous nous sommes arrêtés à l'alcool éthylique à 80°, le tartrate possédant dans ce milieu une solubilité moyenne. Ce sel est dissous dans l'alcool à 80° à chaud et la solution abandonnée à cristallisation; on recueille un premier dépôt (20 à 25 0/0 de la masse) formé d'aiguilles soyeuses qui, après recristallisation dans l'alcool à 80° sont fusibles à 177-178° et possèdent un pouvoir rotatoire de $(\alpha)_D = -2°,70$ (Subst., 1 g.; V, 15 cm³; *l*, 2; α, — 0°,36), représentant vraisemblablement le tartrate acide *d.* du 2-aminocyclohexanol-*l.*

En poursuivant la cristallisation fractionnée on obtient ensuite un dépôt qui, après de nombreuses purifications dans l'alcool à 80°, fournit le tartrate *d.* du 2-aminocyclohexanol *d.* F. 170-171°, $(\alpha)_D = +31°,20$ (Subst., 1 g.; V, 15 cm³; *l*, 2; α, + 4°,16).

Cette méthode permet ainsi de séparer 20 à 25 0/0 de chacun des antipodes, mais l'obtention du 2° tartrate est toujours difficile, aussi avons-nous pensé à améliorer notre technique en opérant ainsi :

Après avoir séparé le tartrate *d* du 2-aminocyclohexanol *l.* ($\alpha_D = -2°,73$) on évapore la liqueur alcoolique dans le vide à sec, et le résidu est repris par de l'alcool à 80°; il cristallise dans ces conditions en tête, à l'état de pureté, le tartrate *d.* du 2-aminocyclohexanol *d.* ($\alpha_D = +31°,20$); ce procédé a de plus l'avantage d'obtenir un produit d'une plus grande pureté et de scinder la presque totalité du racémique.

D'autre part, nous avons tenu à vérifier les résultats précédents en envisageant le dédoublement du tartrate acide *l.* du 2-aminocyclohexanol racémique, obtenu en combinant l'acide tartrique gauche avec la base.

Le tartrate acide gauche a été préparé comme précédemment en mélangeant les quantités équimoléculaires d'acide actif et de base,

en milieu alcool absolu; le tartrate *l.* se sépare sous forme de petits prismes F. 152-153°, $(\alpha)_D = -17°,32$. (Subst., 1 g.; V, 15 cm³; *l*, 2; α, — 2°,31).

En soumettant ce sel à la cristallisation fractionnée dans l'alcool à 80°, on sépare tout d'abord le tartrate *l.* du 2-aminocyclohexanol *d.* moins soluble F. 177-178°, $(\alpha)_D = +2°,75$, puis se dépose ensuite une fraction moins importante que l'on purifie soigneusement, F. 170-171°, $(\alpha)_D = -31°,20$, représentant le tartrate *l.* du 2-aminocyclohexanol *l.* Cette méthode de séparation est peu pratique, l'acide tartrique gauche étant d'un prix très élevé, mais elle nous a permis d'atteindre les deux paires de tartrates :

Tartrate *d*.2.aminocyclohexanol *d*.....	F. 170-171°	$(\alpha)_D$ =	+ 31°20
— *d*. — *l*.....	177-178°		— 2°70
— *l*. — *l*.....	170-171°		— 31°20
— *l*. — *d*.....	177-178°		+ 2°75

III. — *Obtention des 2-aminocyclohexanols actifs.*

Possédant les tartrates *d.* et *l.* des bases *d.* et *l.*, nous avons préparé les deux amino-alcools inverses optiques, après passage par leurs chlorhydrates.

La solution aqueuse concentrée du tartrate de la base active est additionnée d'un excès de potasse solide non carbonatée; il se sépare une masse peu soluble dans l'éther, plus soluble dans le chloroforme; après extraction à l'aide d'un mélange éthéro-chloroformique, on sature cette solution, desséchée sur sulfate de sodium anhydre, par l'acide chlorhydrique gazeux et sec : il se précipite, sous forme micro-cristalline, le chlorhydrate qui est ensuite lavé à l'éther et desséché dans le vide.

On obtient ainsi les chlorhydrates des 2-aminocyclohexanols *d.* et *l.*

Ces deux chlorhydrates sont fusibles à 147-148°, hygroscopiques et très solubles dans l'eau où toute cristallisation est impossible. Par mélange à parties égales, on obtient le chlorhydrate de la base racémique F. 175°, chiffre indiqué par Brunei.

Dosage ClH (Vohlard). — Subst., 0,100 g.; NO^3Ag *n*/10 combiné, 6,6 cm³. — Trouvé : ClH 0/0, 24,09. — Calculé pour $C^6H^{13}ON.ClH$: ClH 0/0, 24,09.

Détermination du pouvoir rotatoire. — Subst.. 0,610 g.; V., 15 cm³; *l.*, 2; α, + 2°,56. — Trouvé $(\alpha)_D = +31°,47$.

Possédant ainsi les deux chlorhydrates actifs à l'état de pureté, il nous a été possible d'obtenir les 2-aminocyclohexanols *d.* et *l.* Après addition de potasse à la solution du chlorhydrate, extraction au chloroforme et évaporation du solvant, on sépare une masse blanche, F. 83-84°, fortement hygroscopique, se carbonatant facilement, soluble dans le chloroforme, l'alcool éthylique, peu soluble dans l'éther.

Quelques déterminations analytiques ont été effectuées.

Détermination de l'alcalinité. — Subst., 0,068 g.; SO^4H^2 *n*/10 (hélianthine) 5,8 cm³. — Trouvé : 0,067 g.

Dosage de l'azote (Microkjeldahl). — Subst., 0,015 g.; SO^4H^2 *n*/100 com-

biné, 13,2 cm³. — Trouvé : N 0/0, 12,32. — Calculé pour $C^6H^{13}ON$: N 0/0, 12,17.

Détermination du pouvoir rotatoire. — Subst., 0,972 g.; V., 15 cm³; *l.*, 2; α, + 5°,20. — Trouvé : $(\alpha)_D = + 40°,12$.

Les pouvoirs rotatoires de chacune des deux bases sont sensiblement identiques, et par mélange à parties égales, on reforme la base racémique F. 66°, chiffre correspondant au 2-aminocyclohexanol de Brunei (5).

En résumé, nous avons donc isolé les corps suivants :

2.aminocyclohexanol *d*........	$(\alpha)_D = + 40°,12$	F. 83-84°
2.aminocyclohexanol *l*........	— 40°,06	83-84°
ClH. 2.aminocyclohexanol *d*..	+ 31°,47	147-148°
ClH. 2.aminocyclohexanol *l*...	— 31°,57	147-148°

En conclusion, le 2-aminocyclohexanol (F. 66°) a été dédoublé en ses énantiomorphes (F. 83-84°; $(\alpha)_D = \pm 40°,12$).

Si l'on compare les pouvoirs rotatoires du 2-aminocyclohexanol $(\alpha)_D = + 40°,12$ et celui du 2-aminocyclopentanol $(\alpha)_D = + 38°,18$, on observe que la variation d'un cycle à l'autre est faible (+ 2° environ).

De plus, en rapprochant la valeur du pouvoir rotatoire du 1.2-cyclohexanediol $(\alpha)_D = \pm 41°,16$ dédoublé par Derx (6) on remarque que le remplacement de OH par NH^2 n'apporte qu'un faible changement.

IV. — *Étude de la dispersion rotatoire.*

Nous avons déterminé les pouvoirs rotatoires des chlorhydrates du 2-aminocyclohexanol *d.* et *l*, en utilisant le même dispositif que celui indiqué précédemment (7) pour l'étude du 2-aminocyclopentanol actif. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Subst., 1,950 g. V = 15 cm³ *l* = 2

$\alpha = + 8°,18$	$(\alpha)_{580} = + 31°,47$
$\alpha = + 8°,53$	$(\alpha)_{579} = + 32°,80$
$\alpha = + 9°,64$	$(\alpha)_{546} = + 37°,07$
$\alpha = + 15°,90$	$(\alpha)_{436} = + 61°,15$

Les rapports de dispersion rotatoire correspondants sont alors :

$$\frac{\alpha_{546}}{\alpha_{579}} = 1,130 \qquad \frac{\alpha_{546}}{\alpha_{580}} = 1,178 \qquad \frac{\alpha_{436}}{\alpha_{546}} = 1,648$$

Ces rapports de dispersions demeurent constants lorsque la concentration ou la température varient, faits observés dans les cas de dispersion normale.

En rapprochant les valeurs trouvées pour le chlorhydrate du 2-aminocyclopentanol *d.* :

$$\frac{\alpha_{546}}{\alpha_{579}} = 1,130 \qquad \frac{\alpha_{436}}{\alpha_{546}} = 1,649$$

(5) Nous avons préparé le tartrate *d.* de l'aminocyclohexanol *d* ; son pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = + 31°,25$, est très voisin de la valeur trouvée lors du dédoublement du tartrate de la base racémique $(\alpha)_D = + 31°,20$.

(6) Derx, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1922, t. 41, p. 333.

(7) M. Godchot et M. Mousseron, *Bull. Soc. Chim.*, 1932 (4), t. 51, p. 1270.

on voit que le rapport de dispersion rotatoire reste constant si l'on passe du 2-amino-alcool appartenant au cycle en C^5, à celui dérivant du cycle en C^6; du reste on a déjà montré que dans une série homologue, le rapport de dispersion est à peu près constant.

V. — *Inversion de Walden.*

Il nous a paru intéressant de vérifier si le passage de l'un des antipodes optiques à l'autre était possible grâce à l'inversion de Walden.

Cette réaction consiste essentiellement à préparer la 2-chlorocyclohexylamine active à partir du 2-aminocyclohexanol actif, puis à traiter ensuite ce dérivé par l'oxyde d'argent humide : l'inversion de Walden est réalisée si l'on passe d'un énantiomorphe à l'autre.

En vue de préparer une des 2-chlorocyclohexylamines actives, nous avons utilisé le mode opératoire de Osterberg et Kendall (8) en traitant à 5° le chlorhydrate du 2-aminocyclohexauol *l*, $\alpha_D = (-31°,60)$, par le pentachlorure de phosphore en milieu chloroformique; après ébullition en présence d'eau, traitement par la soude et extraction à l'éther, on isole une 2-chlorocyclohexylamine active Eb_{15} : 82-83°.

Détermination de l'alcalinité — Subst., 0,070 g.; SO^4H^2 *n*/10 (hélianthine), 5,2 cm³. — Trouvé : 0,069 g.
Détermination du pouvoir rotatoire. — Subst., 0,431g.; V., 8 cm³; *l*, 1; α, + 2°,60. — Trouvé : $(\alpha)_D = +48°,26$.

Il y a donc eu inversion de signe du pouvoir rotatoire.

Le rapport de dispersion rotatoire a été calculé $\frac{\alpha_{546}}{\alpha_{589}} = 1,228$.

Cette valeur se rapproche donc du rapport correspondant à la 2-chlorocyclopentylamine : $\frac{\alpha_{546}}{\alpha_{589}} = 1,230$; la constance du rapport d'un cycle à l'autre est donc prouvée à nouveau dans ce cas.

Nous avons ensuite envisagé l'action de l'oxyde d'argent ($NO^3Ag + CO^3Na^2$) sur cette 2-chlorocyclohexylamine active; après extraction au chloroforme et transformation en chlorhydrate du 2-aminocyclohexanol, on a obtenu les résultats suivants :

Détermination du pouvoir rotatoire. — Subst., 0,600 g.; V., 8 cm³; *l*., 1; α, + 2°,34. — Trouvé : $(\alpha)_D = +31°,20$.

On a donc réalisé le cycle optique suivant :

2-aminocyclohexanol *l*. $\xrightarrow[Cl^5P]{}$ 2-chlorocyclohexylamine *d*. $\xrightarrow[Ag^2O]{}$ 2-aminocyclohexanol *d*.

L'inversion de Walden est sensiblement quantitative, le chlorhydrate de la base gauche dont on est parti possédant un pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -31°,60$; d'autre part elle paraît s'appliquer à la série hydrocyclique, le même fait ayant été déjà signalé par nous pour le 2-aminocyclopentanol (9).

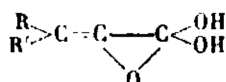
(Faculté des Sciences de Montpellier.)

(8) *Loc. cit*
(9) M. Godchot et Mousseron, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 981.

N° 128. — Sur la desmotropie de quelques acides α-cétoniques; par MM. Cl. FROMAGEOT, M. PELLETIER et P. EHRENSTEIN.

(27.7.1931.)

Les acides diméthylpyruvique et méthyléthylpyruvique présentent des spectres d'absorption dans l'ultra-violet, spectres dont l'intensité varie avec le p_H du milieu. D'autre part, ces acides peuvent prendre la forme énolique, alors titrable par Br^2 en présence de Cl^3Fe. Comme il semble ne pas exister de relation entre la présence des formes énoliques et les variations des spectres ultra-violets, on doit admettre l'existence de la structure moléculaire à double liaison.



différente de la forme énolique. Ce serait cette structure qui subirait, d'une façon spécifique, la décarboxylation biologique conduisant aux aldéhydes.

Dans un précédent travail, l'un de nous, en collaboration avec S. Perraud (1), avait indiqué que l'acide diméthylpyruvique $(CH^3)^2.CH.CO.COOH$ pouvait exister en partie sous forme énolique et présenter d'autre part des modifications de son spectre d'absorption ultraviolet qui semblait impliquer l'existence d'une forme moléculaire à double liaison, mais différente de la forme énolique.

Des recherches ultérieures sur la préparation de l'acide diméthylpyruvique nous ont montré que l'acide employé au cours du travail précédent, s'il était pur au point de vue chimique, c'est-à-dire présentait une composition centésimale correcte et un point de fusion en accord avec celui indiqué dans la littérature (31°,5) n'était pas rigoureusement pur au point de vue optique. La solution aqueuse de l'acide obtenu jaunissait en effet par addition de soude dès que la réaction devenait alcaline ; nous nous sommes aperçu que ce jaunissement, qui disparaît d'ailleurs de façon réversible par une nouvelle acidification du milieu, est dû non pas à l'acide diméthylpyruvique lui-même, mais à une substance étrangère. Cette substance, si l'on n'y prend pas garde, accompagne l'acide au cours des distillations et cristallisations même répétées qu'on peut lui faire subir.

Il nous a donc tout d'abord paru nécessaire de reprendre le travail précédent en utilisant cette fois un acide rigoureusement pur au point de vue optique ; il nous a paru intéressant en outre, si les résultats obtenus précédemment se confirmaient, de les développer en ce qui concerne l'acide diméthylpyruvique, de les étendre à l'acide méthyléthylpyruvique, et de les comparer à ceux que l'on pourrait obtenir avec l'acide triméthylpyruvique.

(1) Cl. Fromageot et S. Perraud, *Biochem. Z.*, 1930, t. 223, p. 213.

Les acides α-cétoniques dérivés de l'acide pyruvique présentent en effet une réaction qui les distingue de l'acide pyruvique lui-même : lorsque leur formule permet de prévoir l'existence d'une forme énolique, ils donnent avec le chlorure ferrique, dans certaines conditions, une réaction colorée (bleue) manifestant l'existence réelle de cette forme énolique. Or, l'acide pyruvique lui-même possède une formule qui permet bien de prévoir, tout au moins théoriquement, l'existence d'une forme énolique ; mais en aucun cas cet acide ne donne de réaction colorée avec le perchlorure de fer ; d'autre part, il convient de rappeler ici que des modifications spectrales de l'acide pyruvique mises en évidence par V. Henri et l'un de nous (2) ont été attribuées à l'existence d'une forme énolique de cet acide. Il y a donc là une sorte de contradiction que l'étude des acides α-cétoniques supérieurs doit permettre de résoudre, puisqu'il semble que ces derniers acides donnent lieu et à des modifications spectrales analogues à celles observées pour l'acide pyruvique, et à une réaction très nette avec le chlorure ferrique; cette réaction permet d'ailleurs de titrer chimiquement les proportions des formes énoliques, quand les conditions sont telles que ces formes existent, évidemment.

Nous ne reviendrons pas ici sur les raisons qui nous font étudier la structure intime des acides α-cétoniques ; ces raisons, d'ordre biochimique, ont été exposées précédemment; rappelons simplement que l'étude actuelle est en relation étroite avec celle de la spécificité de la carboxylase.

Au cours du présent travail, après avoir tout d'abord préparé les acides diméthylpyruvique, méthyléthylpyruvique et triméthylpyruvique à l'état optiquement pur, nous avons d'une part étudié leurs spectres d'absorption ultra-violets dans différentes conditions, faisant varier la concentration, l'acidité des solutions, la nature du solvant; et d'autre part nous avons déterminé quantitativement les proportions en forme énolique pour chacun des deux premiers acides en solution aqueuse en faisant varier également un certain nombre de conditions comme la concentration, l'acidité, la nature du solvant et la température.

Etude des spectres d'absorption.

Les coefficients d'absorption moléculaire que nous présentons ci-dessous répondent à la formule classique :

$$\varepsilon = \frac{1}{c.d.} \log. \frac{I_0}{I}$$

Nous nous sommes servis ici d'un graud spectrographe de Leiss permettant d'effectuer des mesures jusqu'à $\lambda = 2.000$ Å. Les techniques suivies sont les techniques maintes fois décrites par V. Henri où l'on photographie la solution étudiée en faisant varier et les

(2) V. Henri et Cl. Fromageot, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, t. **37**, p. 485.

temps de pose par rapport au solvant et les épaisseurs. Les épaisseurs de la cuve d'absorption sont données par un appareil micrométrique précis à 0,001 cm. permettant d'obtenir les épaisseurs faibles, nécessaires pour les mesures concernant les solutions concentrées.

La source lumineuse est tout simplement constituée par une lampe à vapeur de mercure, ponctuelle à forte intensité lumineuse, de la Maison Gallois. Cette lampe donne un spectre continu très suffisant, parsemé de raies qui rendent le repérage commode.

Nous signalons que la courbure assez prononcée du châssis du spectrographe nécessite l'emploi de plaques extra-minces. Devant la difficulté où nous nous sommes trouvés de nous procurer ces plaques, nous avons utilisé des films semi-rigides Kodak dits « Portrait-films » qui se montrent très pratiques.

Nature des solvants employés. — Nous avons utilisé les solvants : eau, alcool éthylique, éther, dioxane. Nous avons soigneusement purifié chacun de ces solvants et vérifié leur transparence optique avant de les employer. Pour l'alcool et l'éther nous avons suivi les techniques de purification indiquées par A. Castille et V. Henri (3). Pour obtenir du dioxane transparent à l'ultra-violet nous avons d'abord distillé du dioxane commercial; retenant la fraction passant entre 99°,5 et 101° nous l'avons traitée ensuite par du sodium en fils; après distillation nous y avons introduit à nouveau du sodium en fils. Ce traitement provoque la précipitation de la plupart des impuretés. Après une nouvelle distillation sur sodium nous avons obtenu un produit dans l'absorption est pratiquement nulle jusqu'à 2.400 Å, sous 3 cm. d'épaisseur.

Titrage des formes énoliques.

Les recherches faites précédemment avaient montré que les proportions des formes énoliques présentes même dans les conditions les meilleures, sont assez faibles, de l'ordre de quelques unités pour 1000; aussi le titrage de ces formes énoliques est-il, dans le cas actuel, quelque peu délicat. Nous avons opéré suivant la technique classique de Kurt Meyer, par le brome en présence de chlorure ferrique comme indicateur, et avec les précautions habituelles; exécution rapide au voisinage de 0°. Le dosage était effectué à l'aide de microburettes sur des quantités de liquide de quelques centimètres cubes seulement.

Il convient de remarquer ici que lorsque l'on introduit du brome libre dans une solution de l'un des acides α-cétoniques en question, l'expérience montre que le brome ne disparaît pas seulement par suite de sa fixation sur une double liaison éventuelle, mais aussi par suite de l'oxydation de la molécule organique. Il est donc impossible de titrer une double liaison par le brome sans employer un réactif caractéristique de cette double liaison. L'utilisation que nous avons faite ici du chlorure ferrique est donc indispensable.

(3) A. Castille et V. Henri, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1924, t. 6, p. 299.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

I. Etude de l'acide diméthylpyruvique : $C^5H^8O^3$.

1° *Préparation.* — Nous avons préparé cet acide par la méthode de Locquin (4) en tenant compte des proportions indiquées par Sen (5). Nous rappelons que cette méthode consiste à faire agir le nitrite d'éthyle sur l'éther isopropylacétylacétique sodé, à traiter le produit obtenu, dissous dans l'acide formique, par le sulfate de nitrosyle, et finalement à saponifier par la potasse en solution étendue.

L'acide ainsi obtenu n'est pas encore optiquement pur ; nous le saturons alors incomplètement par la soude ; la solution encore acide est extraite à l'éther en renouvelant celui-ci jusqu'à ce qu'il ne colore plus une solution de soude mise à son contact. Par addition d'acide sulfurique, effectuée au voisinage de 0°, l'acide diméthylpyruvique est alors libéré ; il est extrait à l'éther et distillé suivant la technique habituelle. Au cours de toutes les manipulations il est indispensable de protéger le produit, très hygroscopique, contre toute trace d'humidité.

1° *Etude des rapports entre l'eau et l'acide diméthylpyruvique.*

Avant de faire l'étude proprement dite des variations de constitution de l'acide diméthylpyruvique dans ses solutions aqueuses, nous avons voulu nous rendre compte du comportement de l'acide pur vis-à-vis de l'eau. Nous avons ainsi constaté tout d'abord que l'acide diméthylpyruvique donne avec l'eau un hydrate parfaitement défini correspondant à la formule $(CH^3)^2.CH.CO.COOH.H^2O$.

La formation de cet hydrate est en accord avec l'hygroscopicité de la substance anhydre cristallisée.

Si l'on abandonne en effet de l'acide diméthylpyruvique cristallisé, à l'air, il ne tarde pas à se liquéfier tout en augmentant de poids jusqu'à une certaine limite, correspondant à la fixation de 1 molécule d'eau.

Analyse : 0,0584 g. de produit hydraté correspondent à 4,37 cm^3, HONa $n/10$, soit en $(CH^3)^2.CH.CO.COOH$, 86,8 0/0. — Calculé pour $(CH^3)^2.CH.CO.COOH.H^2O$, 86,6 0/0.

Nous avons observé ensuite que l'acide diméthylpyruvique présente vis-à-vis de l'eau des phénomènes de solubilité réciproque : d'une part solubilité de l'acide dans l'eau, et d'autre part solubilité de l'eau dans l'acide ; ces phénomènes sont naturellement sous la dépendance de la température ; à 20° par exemple, il semble que la solution aqueuse soit saturée en acide pour une concentration voisine de 0,7 M en cet acide.

Cette solubilité réciproque se manifeste par le fait que lorsque à la température de 20°, par exemple, on cherche à préparer une solution plus concentrée que 0,7 M., on obtient non pas une solution limpide, mais une émulsion qui au bout de quelques temps se rassemble pour former deux couches, la couche inférieure étant

(4) R. LOCQUIN, *Thèse*, Paris, 1904.
(5) H. K. SEN, *Biochem. Z.*, 1923, t. **143**, p. 195.

constituée par une solution de l'eau dans l'acide hydraté. Quand on élève la température, en plaçant le tout au thermostat à 37° par exemple, on observe au bout d'un temps assez long, de l'ordre de plusieurs heures, une disparition totale des deux couches : il n'existe plus qu'une phase unique, parfaitement claire et homogène; si alors on refroidit, en maintenant le récipient à 0°, l'on retrouve parfois le trouble initial, mais le plus souvent on n'observe plus de nouvelle séparation en deux couches : même après abandon pendant quatre jours à — 3°, nous avons toujours retrouvé la solution aussi limpide et homogène juspu'à 37°. Nous attribuons ce fait à une sursaturation très stable (*) de la solution.

2° *Etude spectrographique.*

A. *Solutions aqueuses* (acide dissous dans l'eau).

a) *Influence de la concentration en acide.* — Nous avons étudié le spectre d'absorption ultra-violet des solutions aqueuses d'acide diméthylpyruvique aux concentrations suivantes :

0,691 M ($p_H = 1,12$); 0,107 M ($p_H = 1,60$) ; 0,0174 M ($p_H = 2,13$; 0,0097 M ($p_H = 2,31$).

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure 1.

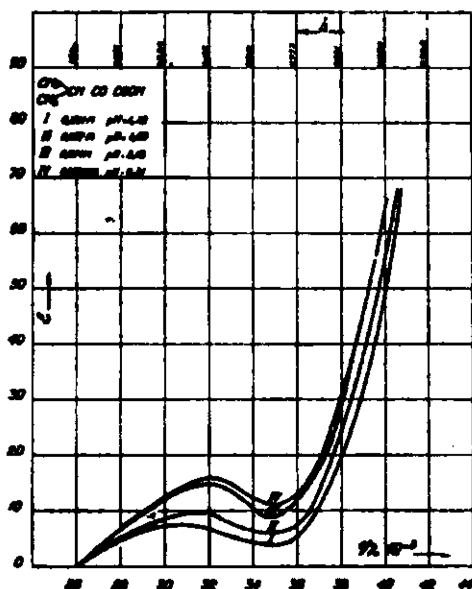


Fig. 1.

L'aspect général de ces courbes montre l'existence de la bande caractéristique du groupe CO, bande dont le maximum est autour de $\lambda = 3120$ Å à $\lambda = 3300$ Å selon les cas (bande I) et l'amorce de la bande d'absorption (bande II) caractéristique du groupe COOH.

(*) Si l'acide n'est pas parfaitement pur, on observe au contraire souvent le nouveau trouble à froid, tout à fait réversible.

C'est seulement l'intensité et la position de la bande I, dont nous considérons les variations.

On voit dès maintenant que la loi de Beer ne s'applique pas ici. En effet, au fur et à mesure que la dilution augmente, ou ce qui revient au même, que le p_H de la solution augmente, on assiste à un accroissement de la valeur du coefficient d'absorption maximum de la première bande, en même qu'un léger décalage de ce maximum vers la droite (ultra-violet court). On retrouve ici le phénomène déjà signalé à propos de l'acide pyruvique.

b) *Influence de la concentration en ions H^+.* — Nous avons étudié quel peut être l'aspect du spectre d'absorption ultra-violet lorsque varie non pas la concentration de l'acide lui-même, mais uniquement celle des ions H^+ du milieu. Pour cela nous avons préparé des solutions d'acide diméthylpyruvique à des mêmes concentrations, mais plus ou moins saturées par addition de soude, de manière à obtenir des p_H différents pour une même concentration totale en acide. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes des figures 2 et 3.

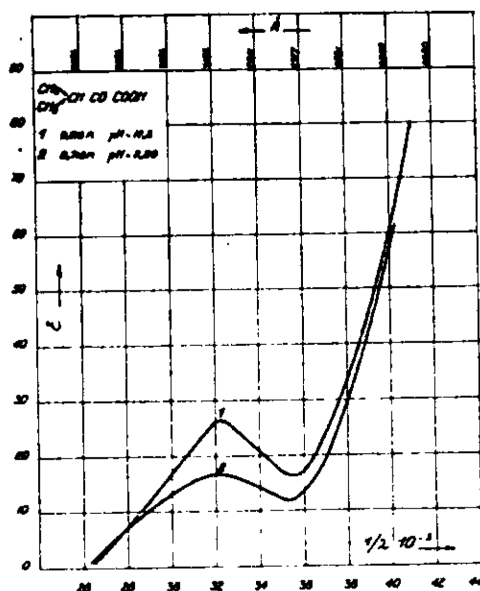


Fig. 2.

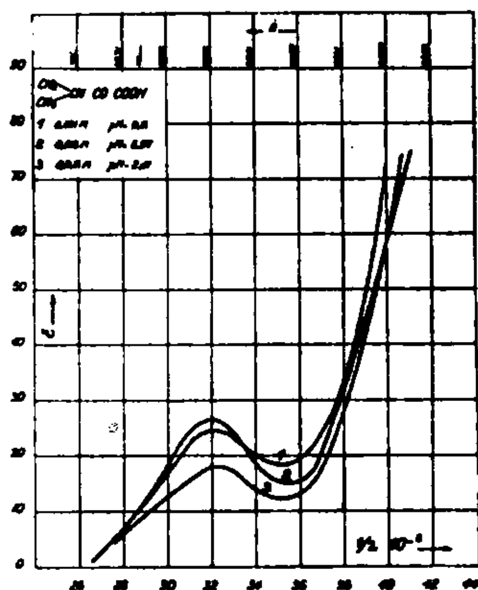


Fig. 3.

On voit que, d'une façon tout à fait analogue à ce que l'on savait déjà pour l'acide pyruvique, une diminution de la concentration en ions H^+ modifie le spectre de façon très nette; on observe que, tout à fait comme dans le cas des solutions d'acide seul, l'augmentation du p_H provoque un accroissement du maximum de la première bande d'absorption.

Cet accroissement ne continue d'ailleurs pas de façon constante, il cesse à partir d'un p_H voisin de 5. On peut se demander alors si les modifications spectrales observées dans le cas des solutions d'acide pur, sans addition de soude, sont dues non pas aux variations de concentration en acide mais plutôt essentiellement aux modifications du p_H du milieu. Si l'on trace alors la courbe repré-

sentant les variations du maximum de la première bande d'absorption en fonction du p_H on voit (fig. 4) que les valeurs du coefficient

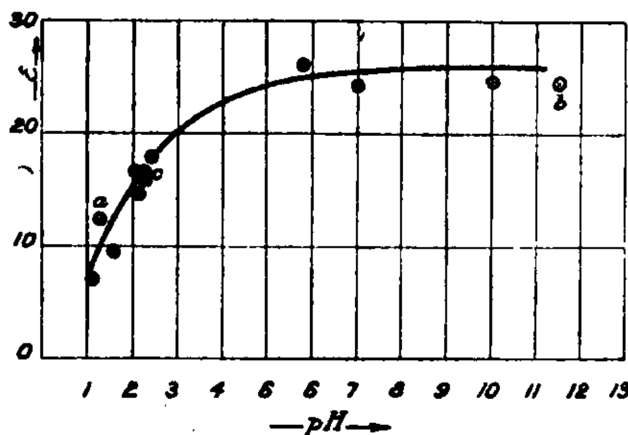


Fig. 4.

ficient d'absorption en question ne dépendent uniquement que de la concentration en ions H^+, quelle que soit la façon dont cette concentration en ions H^+ ait été obtenue : soit par addition de soude à une solution d'acide concentré, soit par la simple dilution d'une solution d'acide pur.

Là encore, nous retrouvons un phénomène analogue à celui qui a été signalé précédemment pour l'acide pyruvique.

Il était alors intéressant d'établir la réversibilité du phénomène. Pour ce faire nous avons mesuré le spectre d'une solution d'acide à concentration 0,418 M (*a*) $p_H = 1{,}31$ puis nous avons ajouté de la soude de façon à obtenir un p_H de 11 environ et nous en avons mesuré le spectre (*b*) : par acidification ultérieure au moyen d'acide sulfurique, correspondant à une demi-saturation de la soude introduite, nous avons obtenu une solution de $p_H = 2{,}23$ dont nous avons également mesuré le spectre (*c*). La figure 5 représente les spectres

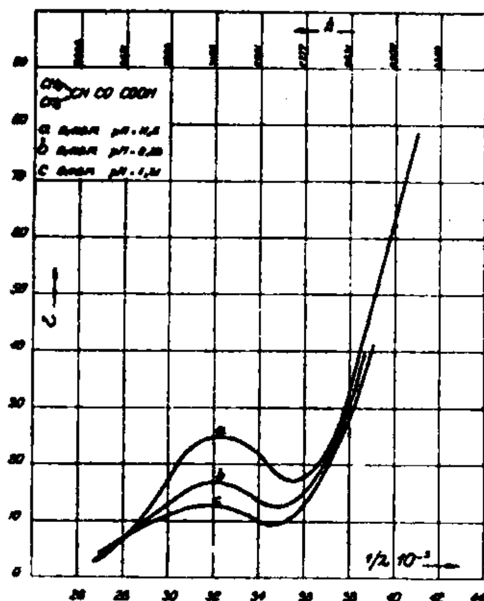


Fig. 5.

obtenus et les points marqués *a*, *b*, *c*, sur la figure 4 indiquent leur position par rapport à la courbe générale. Cette expérience démontre d'une façon très nette la parfaite réversibilité des modifications des spectres d'absorption en fonction du p_H.

B. — *Solution de l'eau dans l'acide.*

Etant donné les phénomènes de solubilité réciproque dont nous avons parlé plus haut, nous avons recherché quel était le spectre de l'acide dans des conditions telles que ce soit l'eau qui soit dissoute dans l'acide et non plus, comme dans le cas précédent, l'acide dans l'eau.

La figure 6 représente l'une des courbes obtenues.

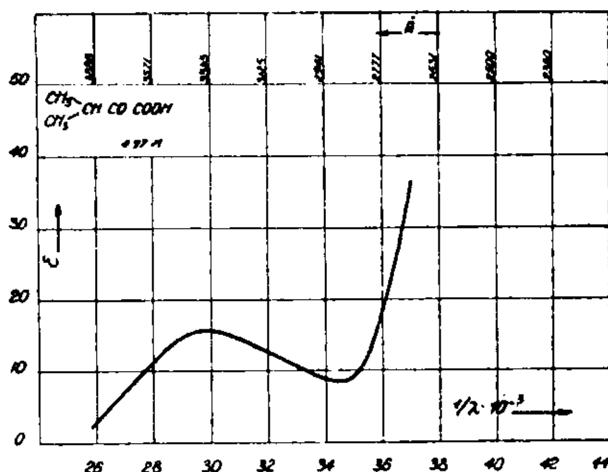


Fig. 6.

Cette courbe correspond à une concentration 4,97 M en acide.

On voit tout de suite que le spectre de l'acide, lorsqu'il contient de l'eau dissoute, diffère de ceux de l'acide dissous dans l'eau par un décalage d'environ 230 Å de la bande I vers la gauche.

C. — *Etude de l'acide diméthylpyruvique dissous dans d'autres solvants que l'eau.*

Nous avons mesuré les spectres de l'acide diméthylpyruvique dissous dans l'alcool, dans l'éther et dans le dioxane, ces solvants ayant été purifiés comme il a été dit précédemment.

Nous nous sommes contentés, dans ces différents cas, de l'étude d'une seule concentration. Les spectres obtenus sont ceux de la figure 7.

Tous trois présentent un aspect commun qui les apparente aux spectres de ia figure 6, et qui les différencie des spectres obtenus avec les solutions aqueuses ; cet aspect commun résulte d'un décalage général vers la gauche.

On remarque en outre que la bande I du spectre est beaucoup

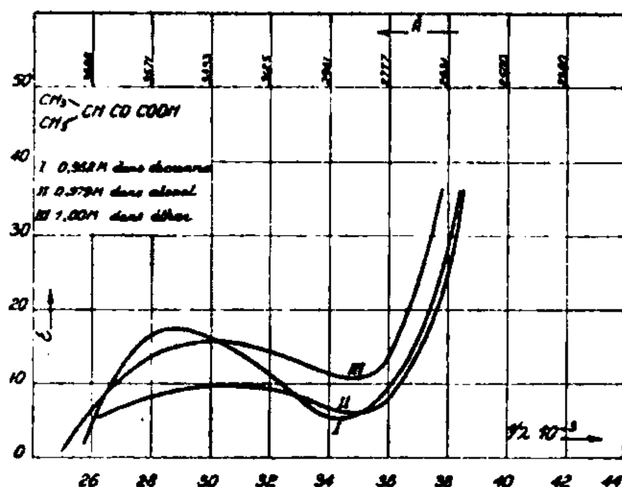


Fig. 7.

mieux marquée pour la solution dans le dioxane que pour les solutions dans l'alcool ou dans l'éther. Ce fait est l'indice d'une association relativement moins étroite entre le dioxane et l'acide.

3° *Etude des formes énoliques.*

Contrairement à l'acide pyruvique lui-même, l'acide diméthylpyruvique, donne, dans certaines conditions qui font précisément l'objet de cette étude, une réaction colorée (bleue) très nette avec le chlorure ferrique ; cette réaction colorée qui disparaît instantanément par addition de brome, est l'indice caractéristique de la présence d'une forme énolique. Nous nous sommes attaché à déterminer les proportions de la forme énolique existant dans les solutions aqueuses d'acide diméthylpyruvique en faisant varier successivement la concentration en acide, la concentration en ions H^+ et la température. Les mesures sont assez délicates à effectuer, étant donné d'une part la très faible proportion de la forme énolique présente qui ne dépasse pas quelques unités pour mille et d'autre part la rapidité avec laquelle cette proportion se modifie quand les conditions du milieu changent, comme au cours du dosage par exemple. Chaque point à partir duquel les courbes ont été construites réprésente la moyenne d'au moins trois mesures qui se sont d'ailleurs toujours montrées concordantes.

A. — *Influence de la température et de la concentration en acide.*

Les résultats obtenus en ce qui concerne les variations de concentration en acide et l'influence de la température sont représentées par l'ensemble des courbes de la figure 8.

Au premier abord l'aspect de ces courbes est assez singulier, mais il s'explique facilement lorsque l'on considère les phénomènes de solubilité réciproque signalés au début.

Pour les température de 0° et de 20°, l'on doit considérer deux parties des courbes : la 2me partie correspondant au cas où l'eau est dissoute dans l'acide.

Dans la première partie la forme énolique croît avec la température alors que c'est l'inverse dans la seconde ; mais au fur et à mesure que la température s'élève la seconde partie de la courbe tend à disparaître et à la température de 40° l'on n'a plus affaire

Fig. 8.

qu'à l'acide dissous dans l'eau : la courbe correspondant à cette température ne présente plus de point de rebroussement. Il est d'ailleurs à noter que pour la concentration en acide qui correspond précisément à l'hydrate (9,2 M, log. millimol. = 3,964), cet acide existe uniquement sous forme cétonique, et ce, aussi bien à 40° qu'à 0°.

B. — *Influence de la concentration en ions H^+.*

Lorsque l'on augmente le p_H par addition de soude l'on constate, quelle que soit la concentration en acide, une diminution très rapide de la teneur en forme énolique qui ne tarde pas à s'annuler. Ceci ressort des chiffres du tableau ci-dessous, qui concerne des expériences faites à la température de 20°, avec une solution 0,687 M en acide total.

Degré de saturation par HONa	p_H	Mol. énol en 0/0 des molécules totales
1/1	5,2	0,00
4/5	2,7	0,22
1/2	2,1	0,42
1/3	1,8	0,50

II. Etude de l'acide méthyléthylpyruvique : $C^6H^{10}O^3$.

Préparation. — Pour obtenir l'acide méthyléthylpyruvique nous nous sommes adressé à titre de comparaison à deux méthodes différentes : d'une part celle de Locquin (4), et d'autre part celle de Mébus (6).

La méthode de Locquin consiste à traiter le butyl-secondaire acétylacétate d'éthyle par le nitrite d'éthyle, puis à faire agir le sulfate de nitrosyle sur le dérivé oximidé obtenu. On forme ainsi le méthyléthylpyruvate d'éthyle que l'on saponifie par la potasse ; on

(6) A. Mebus, *Monatsh. Chem.*, 1905, t. **26**, p. 483.

recueille l'acide méthyléthylpyruvique suivant la technique habituelle. On le purifie par neutralisations fractionnées et extractions répétées à l'éther comme pour l'acide diméthylpyruvique.

Nous signalons en passant l'avantage que l'on a pour la préparation des éthers acétylacétiques substitués à se servir d'un autoclave de bactériologie dont la contre pression évite de façon totale le bris des récipients.

Nous rappelons que la méthode de Mébus met en œuvre la condensation de l'oxalate diéthylique avec le propionate d'éthyle en solution éthérée, en présence d'éthylate de sodium absolument exempt d'alcool. Cette condensation aboutit à la formation de méthyloxalacétate d'éthyle, lequel est ensuite éthylé par l'iodure d'éthyle en excès en présence d'éthylate de sodium. On obtient ainsi le méthyléthyloxalacétate d'éthyle dont l'hydrolyse par l'acide sulfurique à 3 0/0 aboutit à un mélange des acides méthyléthylpyruvique et méthyléthylacétique.

Ces acides bouillant tous deux sensiblement à la même température (75 à 80° sous une pression de 13 mm.), leur séparation absolue par fractionnement est impraticable. On pourrait penser, pour les séparer, à utiliser la formation de semicarbazone pour le dérivé cétonique ; mais nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce procédé qui semble être assez délicat.

L'acide méthyléthylpyruvique obtenu par la méthode de Mébus présentait un point de fusion toujours nettement inférieur au point de fusion de l'acide préparé par la méthode de Locquin (35°). Il était donc inutilisable pour les recherches actuelles qui nécessitent évidemment l'emploi de corps tout à fait purs.

Signalons enfin un autre inconvénient de la méthode de Mébus, c'est que cette méthode n'est pas susceptible de généralisation ; en effet d'après les travaux de Wislicenus (7) les éthers des acides butyrique et isobutyrique ne se condensent plus avec l'éther oxalique.

1° *Etudes des rapports entre l'eau et l'acide méthyléthylpyruvique.*

Nous avons constaté que, comme l'acide diméthylpyruvique, l'acide méthyléthylpyruvique donne avec l'eau un hydrate défini correspondant à la formule : $\frac{CH^3}{C^2H^5}{>}CH.CO.COOH.H^2O$.

Si l'on abandonne, en effet, de l'acide diméthylpyruvique cristallisé à l'air, il se liquéfie lentement tout en augmentant de poids jusqu'à une certaine limite correspondant à la fixation de 1 molécule d'eau :

0.0751 g. de produit hydraté correspond à 5.07 cm³ HONa n/10

soit en $\frac{C^2H^5}{CH^3}{>}CH.CO.COOH$ 87.8 0/0

calculé pour $\frac{CH^3}{C^2H^5}{>}CH.CO.COOH.H^2O$ 87.8 0/0

Signalons, en passant, que l'hygroscopicité du dérivé méthyléthyl est sensiblement moins forte que celle du dérivé diméthyl. Si l'on observe, en effet, les vitesses initiales d'hydratation de ces

(7) WISLICENUS, *Ann. Chem.*, 1888, t. **246**, p. 339.

deux corps à la température de 20° et dans les mêmes conditions d'humidité de l'air extérieur, on voit que la vitesse d'hydratation du dérivé méthyléthyl est 55 0/0 de la vitesse d'hydratation du dérivé diméthyl.

En outre, nous avons remarqué que la tension de vapeur de l'hydrate du méthyléthyl est beaucoup plus faible que celle de l'hydrate du diméthyl; ceci ressort de l'observation des courbes représentant les augmentations et les diminutions de poids qui se manifestent lorsque l'on abandonne à l'air les dérivés en question.

Nous avons, d'autre part, observé qu'il existe ici encore des phénomènes de solubilité réciproque; ces phénomènes sont tout à fait analogues à ceux que nous avons déjà rencontrés dans le cas du dérivé diméthyl; on retrouve notamment le même phénomène de sursaturation des solutions refroidies.

2° *Etude spectrographique.*

A. *Solutions aqueuses.*

a) *Influence de la concentration en acide.*

Nous avons recherché si le spectre d'absorption ultra-violet des solutions aqueuses d'acide méthyléthylpyruvique variait ici encore avec la concentration. Nous avons étudié des solutions aux concentrations suivantes :

1,185 M	1,014 M	0,122 M	0,101 M	0,0104 M	0,0052 M
$p_H=0,88$	$p_H=0,92$	$p_H=1,36$	$p_H=1,42$	$p_H=2,23$	$p_H=2,46$

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes des figures 9 et 11.

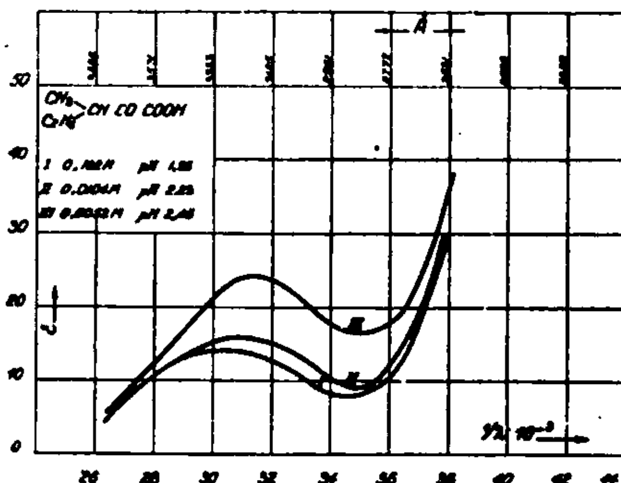


Fig. 9.

Là encore nous retrouvons l'aspect général des courbes correspondant aux acides α-cétoniques avec l'existence de la bande caractéristique du groupement CO (bande I) et l'amorce de la bande d'absorption (bande II) caractéristique du groupement COOH.

Nous retrouvons également le fait que la loi de Beer ne s'applique pas ici.

Comme pour l'acide pyruvique, comme pour l'acide diméthylpyruvique, apparaissent les mêmes modifications du spectre lorsque la dilution augmente.

b) *Influence de la concentration en ions H.*

Les courbes ci-dessous (*fig.* 10 et 11) montrent comment le spectre de l'acide méthyléthylpyruvique varie lorsque croît le p_H de la solution; ces courbes montrent qu'il se produit une modification du spectre analogue à celle qui a été obtenue précédemment pour le dérivé diméthyl.

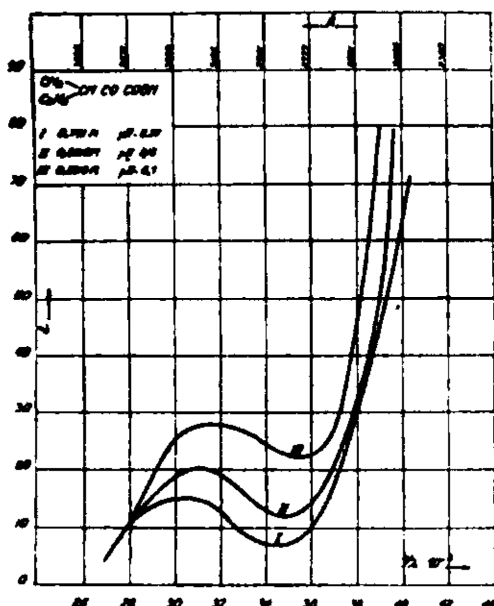


Fig. 10.

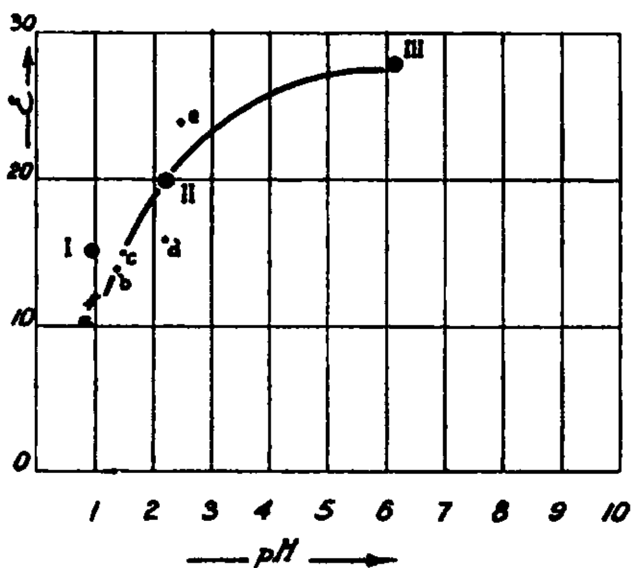


Fig. 11.

B. *Solution de l'eau dans l'acide.*

Nous avons mesuré également le spectre de l'acide méthyléthylpyruvique dans des conditions telles que ce soit l'eau qui soit dissoute dans cet acide; la figure 12 représente la courbe obtenue

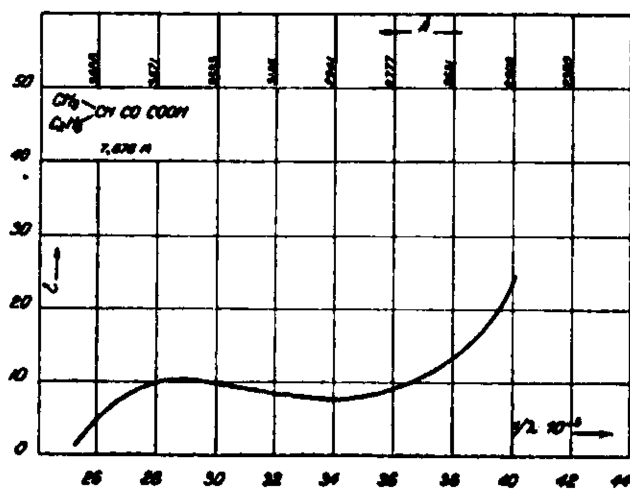


Fig. 12.

pour une concentration 7,67 en acide ; c'est là une concentration très voisine de celle qui correspond à l'hydrate pur.

Cette courbe montre que la bande I est très sensiblemennt décalée vers la gauche et que l'intensité générale de l'absorption est fortement affaiblie.

C. *Etude de l'acide méthyléthylpyruvique dissous dans d'autres solvants que l'eau.*

Comme pour l'acide diméthylpyruvique nous avons mesuré les spectres de l'acide méthyléthylpyruvique dissous dans l'alcool, dans l'éther et le dioxane en nous contentant de l'étude d'une seule concentration pour chacun de ces solvants. Les résultats sont représentés par les courbes de la figure 13.

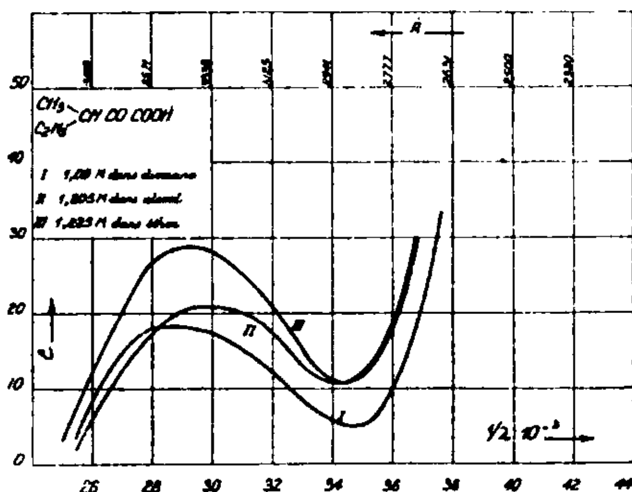


Fig. 13.

3° *Etude des formes énoliques.*

L'acide méthyléthylpyruvique, comme l'acide diméthylpyruvique, donne avec le chlorure ferrique et dans les conditions que nous étudions précisément ici, une réaction colorée (bleue) très nette avec le chlorure ferrique. Cette réaction disparaissant instantanément par addition de brome permet, comme dans le cas de l'acide diméthylpyruvique, de déterminer les proportions de forme énolique existant dans les solutions aqueuses d'acide diméthylpyruvique. Nous avons étudié les variations des proportions de cette forme énolique en faisant varier successivement la concentration en acide, la concentration en ions H^+ et la température.

La technique suivie et les difficultés rencontrées sont les mêmes que dans le cas de l'acide diméthylpyruvique.

A. *Influence de la température et de la concentration en acide.*

Les résultats obtenus en ce qui concerne les variations de concentration en acide et l'influence de la température sont représentés par l'ensemble des courbes de la figure 14.

L'aspect général de ces courbes est très simple : d'une part, la température manifeste son influence en provoquant une augmentation de la forme énolique quand la température croît et ce à toutes

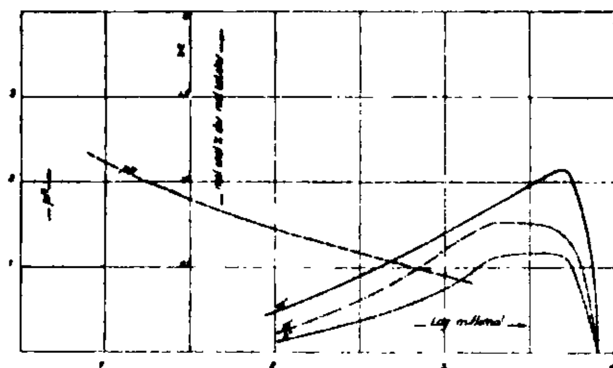


Fig. 14.

les concentrations ; d'autre part, en ce qui concerne l'influence de la concentration, on voit qu'il existe une concentration pour laquelle la proportion en forme énolique est maxima. Il n'y a pas de chevauchement d'une courbe sur l'autre, comme cela se produit pour le dérivé diméthyl.

B. *Influence du* p_H.

L'influence du p_H sur la teneur en forme énolique ressort du tableau suivant :

Concentration en acide total	Degré de saturation par HONa	p_H	Mol. énol 0/0 des molécules totales
0.8816 M	1/1	6,1	0.00
0.8816	2/3	2.2	0.09
0,791 (sursaturé)	0	0,97	0.36

III. *Etude de l'acide triméthylpyruvique.*

Pour permettre une discussion d'une partie des résultats obtenus avec les acides précédents il était intéressant d'étudier le spectre ultra-violet de l'acide triméthylpyruvique.

Préparation. — Nous avons préparé l'acide triméthylpyruvique par la méthode de Glucksmann (8). Nous rappelons brièvement que cette méthode consiste en l'oxydation de la pinacoline par le permanganate de potassium en solution alcaline, ce qui donne une solution alcaline de triméthylpyruvate de sodium, solution dont on libère l'acide triméthylpyruvique par la méthode habituelle.

Nous n'avons pas rencontré ici les inconvénients de jaunissement signalés plus haut à propos des acides diméthylpyruvique et méthyléthylpyruvique.

Etude spectrographique. — Nous n'avons fait l'étude spectrographique de l'acide triméthylpyruvique qu'en solution aqueuse. Rappelons d'ailleurs que d'après A. Richard (9) l'acide triméthylpyruvique, comme ses homologues diméthyl et méthyléthyl, donne un

(8) Glücksmann, *Monats. Chem.*, 1889, t. 10, p. 771.
(9) A. Richard, Thèse, Paris, 1910.

hydrate défini. Mais, contrairement à ce que nous avons vu dans les cas précédents, cet hydrate qui correspond à 1/2 H^2O par molécule d'acide, est cristallisé et présente un point de fusion bien net à 90°.

Nous avons étudié l'acide triméthylpyruvique en faisant varier d'une part, la concentration en acide, et d'autre part, la concentration en ions H^+.

a) *Influence de la concentration en acide.*

Les solutions aqueuses d'acide triméthylpyruvique dont nous avons mesuré le spectre étaient aux concentrations suivantes :

0,488 M	0,279 M	0,010 M
$p_H = 0,94$	$p_H = 1,11$	$p_H = 2,28$

Quelle que soit la concentration mesurée, le spectre d'absorption ultra-violet a toujours été exactement le même, c'est-à-dire qu'ici la loi de Beer s'applique parfaitement.

La figure 15 représente le spectre en question (courbe 2).

b) *Influence de la concentration en ions H.*

J'ai, comme dans les cas précédents, étudié le spectre d'absorption des solutions aux concentrations suivantes plus ou moins neutralisées par addition de soude :

0,488 M	0,279 M
$p_H = 5,74$	$p_H = 10,1$

Dans aucun cas je n'ai trouvé de différences sensibles dans les spectres d'absorption de ces solutions.

La figure 15 (courbe 1) représente le spectre d'absorption ultraviolet des solutions de triméthylpyruvate de sodium. La courbe 2

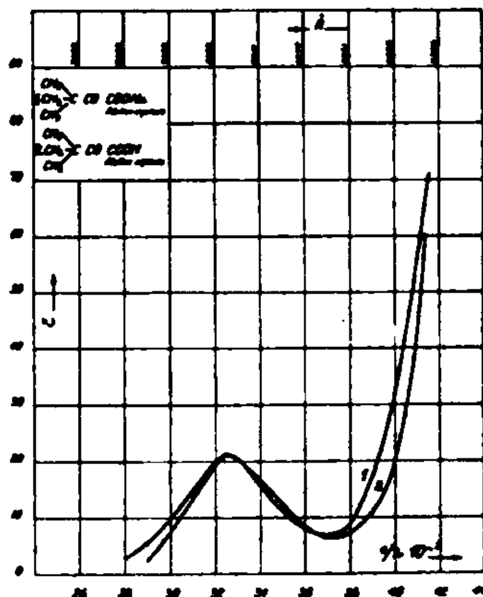


Fig. 15.

diffère très légèrement de la courbe 1 comme cela a lieu presque toujours pour les courbes d'absorption de sels neutres d'acides organiques comparées aux courbes d'absorption des acides organiques eux-mêmes.

Discussion des résultats.

De l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus il ressort tout d'abord que les acides α-cétoniques étudiés ici possèdent une structure éminemment variable, se modifiant sous une série d'influences, parmi lesquelles la température, la concentration en radical acide, la concentration en ions H^+, jouent un rôle important.

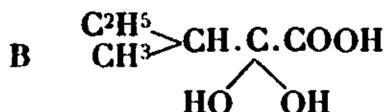
Il est évidemment tentant de se demander quelle est la structure ou quelles sont les structures qu'il convient d'attribuer aux acides étudiés ici, dans les différentes conditions.

Nous pouvons dire tout d'abord que les acides méthyléthylpyruvique et diméthylpyruvique à l'état cristallisé, anhydre, existent sous la forme cétonique classique :



Ceci ressort du fait que ces acides, dissous rapidement dans de l'eau froide, ne donnent pas immédiatement de réaction avec Cl^3Fe.

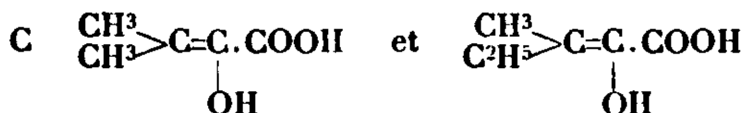
D'autre part, les hydrates résultant de la fixation d'une molécule d'eau sur ces acides ne donnent pas encore de forme énolique; mais il est probable, et surtout dans le cas de l'acide méthyléthyl pyruvique, que la formation de ces hydrates affecte la forme cétonique pour la transformer en partie en la forme suivante :



en effet, le spectre de l'hydrate de l'acide méthyléthylpyruvique (*fig.* 12) indique une disparition trés notable du groupe CO libre. Le spectre de l'hydrate de l'acide diméthyl, additionné d'eau (*fig.* 6) montre l'existence du groupe CO libre, mais affaibli néanmoins si on le compare au spectre obtenu dans le dioxane.

L'acide diméthylpyruvique se différencierait ainsi par une proportion beaucoup moindre de cette forme.

Lorsque l'on considère maintenant les solutions de chacun de ces acides dans l'eau, on voit d'une façon très nette qu'ils existent en partie sous forme énolique :



Les proportions de forme énolique ne sont jamais bien fortes; elles sont au plus de 1 à 2 0/0, mais par suite de déplacements possibles constants d'équilibre, le simple fait qu'elles existent leur permet de jouer un rôle important.

Il est intéressant de comparer les variations en formes énoliques avec celles que subissent les spectres d'absorption dans les mêmes conditions ; de cette comparaison il résulte immédiatement que ces variations se font en sens inverse et paraissent absolument indépendantes les unes des autres ; il est facile de voir en effet que, pour les deux acides, lorsque le p_H des solutions augmente la proportion de la forme énolique diminue pour bientôt s'annuler alors que l'intensité de l'absorption de la bande I augmente jusqu'à une certaine limite, à partir de laquelle elle reste pratiquement constante.

On est alors amené à se demander quelle est la signification des variations des spectres des acides en question.

Tout d'abord, le fait que les spectres présentent un décalage latéral quand on passe des solutions de l'eau dans l'acide, aux solutions de l'acide dans l'eau, indique que les rapports entre l'eau et l'acide ne sont pas les mêmes dans les deux cas.

Lorsque l'acide est dissous dans l'eau, ses molécules doivent être entourées d'une série de dipôles H^2O plus ou moins retenus électriquement à leur surface, sans qu'il puisse être question d'hydrate défini. On peut alors représenter les molécules des acides en question par : Ac,nH^2O, et il est possible que les hydrates tels que celui qui correspond à la formule (B) n'existent plus ; on constate, en effet, nettement l'existence de la bande 1.

Mais, en outre, dans les solutions des acides dans l'eau nous avons vu que lorsque le p_H croît, il apparaît une modification d'intensité, accompagnée d'ailleurs d'un léger décalage vers la droite ; et c'est la signification de cet accroissement d'intensité avec l'alcalinisation du milieu que nous voulons discuter maintenant.

En premier lieu il est manifeste que cette modification est due à la présence d'un hydrogène mobile immédiatement voisin du groupe CO ; en effet, l'acide triméthylpyruvique qui ne possède pas d'hydrogène mobile ne présente nullement ces variations spectrales ; cette observation implique par conséquent la migration de cet hydrogène en un point quelconque de la molécule, c'est-à-dire en somme l'apparition d'une double liaison.

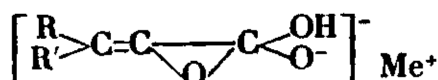
Cette manière de voir se trouve justifiée par les deux observations suivantes :

1° On sait que l'apparition d'une double liaison dans une molécule qui n'en possède pas provoque une augmentation sensible de l'intensité de l'absorption ultraviolette de la substance, et c'est précisément ce à quoi nous assistons ici ;

2° Si l'on oxyde de l'acide pyruvique précisément dans les conditions où il donne des modifications spectrales analogues à celles étudiées ici, l'on obtient de l'acide oxalique, ce qui montre l'existence d'une double liaison (10).

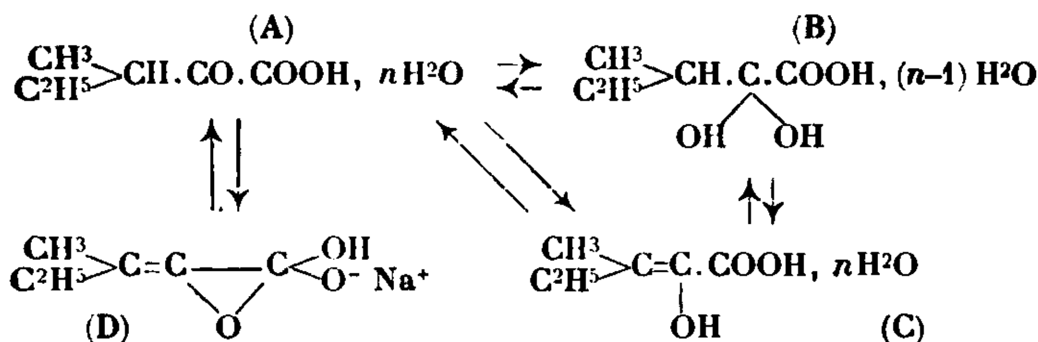
Or, parmi les nombreuses formules que l'on peut attribuer aux acides α-cétoniques dont il est question ici, une seule permet d'imaginer une telle structure c'est la formule suivante :

(10) I. St. Neuberg, *Biochem. Z.*, 1930, t. **219**, p. 165.



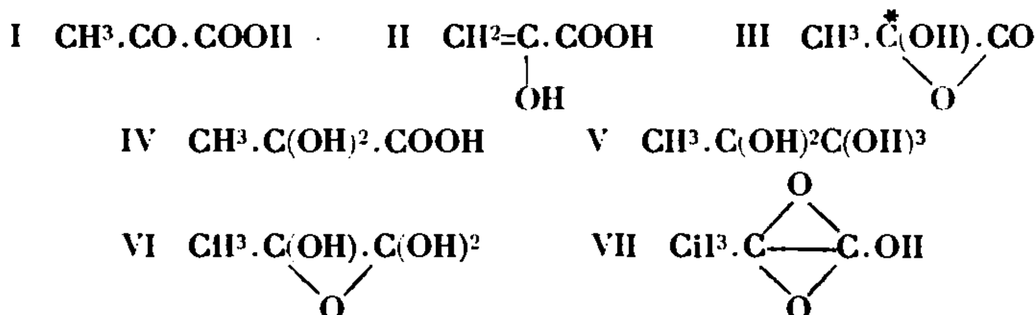
Supposée sous forme ionisée cette formule rend compte et des modifications spectrales et de l'absence de réaction par Cl^3Fe. L'existence du groupe =C—C= (pont O) semble n'avoir aucune influence sur l'absorption ultra-violette; nous avons, en effet, étudié à ce point de vue l'oxyde d'éthylène CH^2—CH^2 (pont O) et avons constaté que son absorption est tout à fait nulle avant 2100 Å.

Si nous résumons les données précédentes, en ne considérant, pour simplifier, que l'acide méthyléthylpyruvique, nous obtenons les équilibres suivants :



l'acide diméthylpyruvique donnant lieu à des formes analogues.

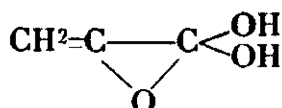
Il est intéressant de voir ce que ces résultats apprennent sur l'acide pyruvique lui-même. Neuberg (11) a déjà attiré l'attention sur l'importance biologique de la mutabilité de ce corps. Il a imaginé un certain nombre de formules de constitution pouvant éventuellement s'appliquer à l'acide pyruvique. Ces formules, purement hypothétiques d'ailleurs, sont les suivantes :



Les résultats obtenus au cours du présent travail permettent de préciser un peu les choses.

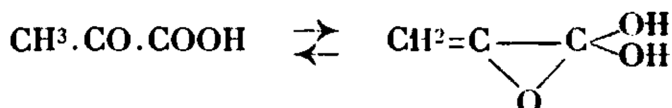
En remarquant que les modifications spectrales étudiées sont tout à fait les mêmes pour l'acide pyruvique et pour les acides diméthyl- et méthyléthylpyruvique, et sans tenir compte des hydrates, l'on peut admettre semble-t-il, l'existence de la forme.

(11) C. Neuberg, *Biochem. Z.*, 1927, t. **180**, p. 471.



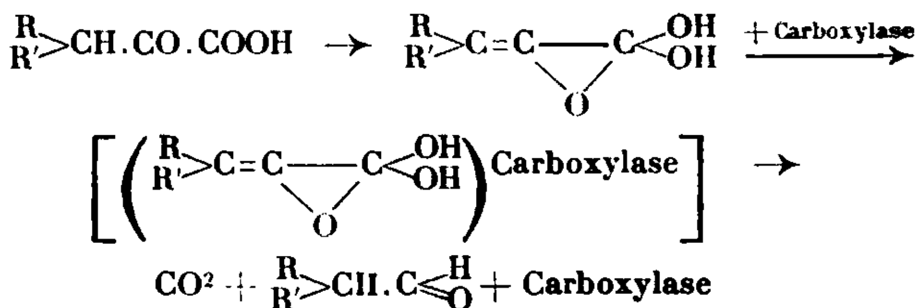
C'est une forme voisine de celle qui correspond à la formule (VI) de Neuberg.

Négligeant la formation d'hydrate, on a alors, pour l'acide pyruvique lui-même, en solution aqueuse diluée et faiblement acide, l'équilibre :



sans avoir de forme énolique proprement dite.

C'est sur cette forme à double liaison que semble s'exercer spécifiquement l'action de la carboxylase : l'on a ainsi affaire à une sorte de spécificité du second degré, qui conduit à envisager la décarboxylation biologique des acides α-cétoniques de la façon suivante :



(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 129. — Une étude comparative du dosage de la caféine; par E. de BERREDO CARNEIRO.

(22.7.1932.)

A l'occasion des recherches entreprises en collaboration avec M. le Professeur Gabriel Bertrand (1) sur la composition chimique des diverses parties du Guarana et de la pâte préparée avec les graines de cette plante, j'ai étudié comparativement quelques-unes des méthodes les plus employées pour le dosage de la caféine.

Ces méthodes diffèrent surtout par le mode d'extraction du composé xanthique. Autrefois, la plupart des chimistes considéraient la caféine comme un corps basique, que l'action d'un alcali était seule capable de mettre complètement en liberté, et l'on ne manquait pas, en conséquence, de mélanger la matière première à analyser avec de la chaux, de l'ammoniaque ou de la soude, libre ou carbonatée, avant de procéder à l'extraction. Il en est encore de même dans les méthodes de S. Gobert (1926) (2) et de Uglow et Scha-

piro (1928) (3) que j'ai examinées. En fait, si ia caféine est susceptible de donner des sels définis avec les acides, dans certaines conditions, elle se libère aisément au sein de l'eau, par simple hydrolyse, et peut être extraite en totalité de sa solution, même acide, par un dissolvant neutre, comme l'a montré Gabriel Bertrand en 1902 (4). D'où la méthode de celui-ci et celle de Lendrich et Nottbohm (1909) (5) que j'ai aussi étudiées.

Je décrirai d'abord les méthodes mises en comparaison, je donnerai ensuite les résultats qu'elles m'ont fournis en les appliquant à un échantillon de pâte de guarana de fabrication indigène et à un échantillon de pâte de guarana de fabrication industrielle.

1° *Méthode de S. Gobert* (*1926*).

Cinq grammes de pâte de guarana très finement pulvérisée sont pesés dans un tube à centrifuger, en verre. On ajoute 5 cm³ d'ammoniaque à 22° Baumé et on laisse pendant 15 ou 20 minutes en contact en remuant. On procède à quatre extractions à l'éther acétique en employant, chaque fois, 25 cm³ de liquide. Après centrifugation et décantation du liquide dans une fiole conique, on distille l'éther acétique, en ayant soin d'ajouter 1/2 g. de paraffine. Le résidu d'extraction est ensuite desséché pendant une demi-heure à l'étuve à 100°. Ce résidu est soumis par trois fois à l'extraction à l'eau bouillante (50 cm³) en laissant digérer quelques minutes sur le bain-marie.

On réunit les liquides d'extraction dans un gobelet de verre d'environ 400 cm³ et on les chauffe à ébullition sur une plaque d'amiante. Après refroidissement, le liquide filtré est traité par 20 cm³ de MnO^4K à 1 0/0. On laisse un quart d'heure en contact, et on précipite le manganèse à l'aide d'eau oxygénée à 12 volumes contenant 1 0/0 d'acide acétique glacial. On chauffe pendant un quart d'heure au bain-marie et on filtre, en ayant soin de laver le précipité à l'eau bouillante. Après évaporation, le résidu est desséché un quart d'heure à l'étuve à 100°. On l'épuise trois fois avec 25 cm³ de chloroforme en couvrant le gobelet de verre et en le plaçant sur la plaque du bain-marie. On filtre, chaque fois, dans une fiole conique tarée, et on lave avec 15 cm³ de $CHCl^3$. Le chloroforme est distillé avec beaucoup de précaution et le résidu, séché une demi-heure à l'étuve à 100°, est mis à l'exsiccateur, et pesé six heures après.

L'ensemble des manipulations de ce procédé dure environ douze heures.

2° *Méthode de A. Uglow et M. Schapiro* (*1928*).

Le principe de cette méthode est basée sur la précipitation des matières protéidiques, pigments, résines, et autres substances étrangères, par l'hydroxyde de cuivre à l'état naissant, suivie de l'agitation du liquide avec le chloroforme.

Dix grammes de guarana en poudre fine sont chauffés à l'ébulli-

tion pendant 30 minutes dans 400 cm³ d'une solution de CO^3Na^2 à 4 0/0 (6). Le volume est maintenu constant, pendant l'ébullition, par addition d'eau. Après refroidissement du liquide à 60° ou 70°, les matières tanniques, protéidiques, etc., sont précipitées par une solution saturée de sulfate de cuivre. Le refroidissement à 60° ou 70° a pour but de ralentir la réaction de précipitation. A une température plus élevée le dégagement de CO^2 devient très vif, le liquide mousse et il en résulte des projections. La solution de SO^4Cu doit être ajoutée chaque fois à petites doses. On continue la précipitation jusqu'à l'apparition d'une réaction faiblement acide au tournesol. Après un essai à part pour vérifier si la précipitation est terminée, la masse totale est transvasée dans un ballon jaugé, bouché à l'émeri. Le vase où la précipitation a été accomplie est rincé avec de l'eau qu'on introduit dans le ballon jusqu'à compléter 500 cm³. Après agitation, de façon à rendre la solution homogène, on laisse le ballon en repos pendant 20 minutes. On prélève 300 cm³ de liquide et les agite avec 80 cm³ de chloroforme dans une boule à décantation. On réalise ainsi quatre épuisements. On réunit les solutions chloroformiques dans un ballon taré et on distille le chloroforme à une température qui ne doit pas dépasser 60° pour que les vapeurs n'entraînent pas de caféine. Après le départ du chloroforme, la caféine se dépose sur la paroi du ballon en aiguilles très blanches. On sèche à une température de 80-90°, puis on pèse. En multipliant le poids trouvé par le coefficient 16,6 on a le pourcentage en caféine. L'emploi de cette technique demande 5 heures de travail.

3° *Méthode de G. Bertrand (1902).*

Dix grammes de pâte de guarana en poudre fine sont mis à bouillir pendant une dizaine de minutes avec 100 cm³ d'eau (7). On transvase le tout dans un tube de verre et on centrifuge pendant cinq minutes. On décante le liquide dans une fiole jaugée de 500 cm³, puis on procède à quatre nouvelles extractions semblables, que l'on réunit dans la même fiole. Il n'y a pas tout à fait un demi-litre de liquide; on précipite par le sous-acétate de plomb, ajouté en très léger excès; on complète le volume à un demi-litre, on agite et, après décantation, on filtre à la trompe dans un creuset de Gooch. On recueille 400 cm³ de liquide auxquels on ajoute un petit excès d'acide sulfurique pour précipiter le plomb; on filtre et on lave le précipité. Le liquide et les eaux de lavage sont concentrés dans le vide au volume de 30 à 40 cm³ que l'on fait passer, en filtrant, dans une ampoule à robinet. En lavant le ballon distillatoire, on a finalement 40 à 50 cm³ au plus de liquide renfermant toute la caféine. On extrait celle-ci par agitation avec du chloroforme; quatre ou cinq agitations avec 50 cm³ de chloroforme, chaque fois sont nécessaires. Les solutions chloroformiques réunies, filtrées et évaporées, laissent la caféine anhydre, correspondant à 8 g. de produit. Il suffit de multiplier par 12,5 pour avoir la teneur pour 100. Si on opère dans de bonnes conditions le produit obtenu est très pur et la durée de l'extraction ne dépasse pas 3 heures et demie.

4° Méthode de Lendrich et Nottbohm (1909).

Dix grammes de pâte de guarana en poudre fine sont humectés avec 5 cm^3 environ d'eau. On les laisse en contact pendant une heure en remuant fréquemment la masse. Le tout est ensuite transféré dans une cartouche et soumis à l'extraction au tétrachlorure de carbone, pendant trois heures (extracteur Soxhlet). Le solvant est évaporé et le résidu est épuisé à plusieurs reprises par l'eau bouillante. La solution aqueuse est filtrée et refroidie. On procède à sa purification en ajoutant 10 cm^3 d'une solution diluée de permanganate de potassium (1 0/0). Après un quart d'heure de contact, le manganèse ainsi introduit est précipité par addition de quelques gouttes d'eau oxygénée en solution acide (1 cm^3 d'acide acétique et 10 cm^3 d'eau). On chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure et on filtre. Le précipité est lavé à l'eau bouillante. Après évaporation du filtrat, le résidu sec est épuisé par le chloroforme. On filtre, on évapore la solution chloroformique dans une capsule tarée, et on pèse le résidu obtenu.

L'application de ce procédé exige sept heures de travail, en moyenne. Malgré les soins de la purification la caféine n'est pas toujours blanche.

Résultats comparatifs.

Méthodes de dosage de la caféine	Pâte de guarana de fabrication indigène — Caféine anhydre 0/0 de mat. sèche	Pâte de guarana de fabrication industrielle — Caféine anhydre 0/0 de mat. sèche	Point de fusion des produits extraits (au Bloc Maquenne)	Durée moyenne d'un dosage
S. Gobert.............	4,79	4,17	226-227°	12 h.
Uglow et Schapiro	4,86	4,20	232-233°	5 h.
G. Bertrand...........	4,85	4,24	233-234°	3 h. 1/2
Lendrich et Nottbohm..	4,76	4,18	220-221°	7 h.

Les expériences ci-dessus montrent que les quatre méthodes examinées donnent des résultats assez voisins. Il est vrai que ces méthodes ont été choisies parmi celles qui sont le plus ordinairement recommandées.

Il existe cependant quelques différences à signaler. Tout d'abord, les méthodes de G. Bertrand et de Uglow et Schapiro conduisent à une extraction plus complète et plus exacte de la caféine que les deux autres méthodes : en effet, non seulement le produit qu'elles fournissent en fin d'analyse est d'un poids légèrement supérieur, mais il est aussi plus pur, à en juger d'après le point de fusion. Ensuite la durée totale des opérations n'est pas du tout la même puisqu'elle est passée, dans les expériences décrites plus haut, d'une douzaine d'heures avec la méthode de S. Gobert à trois heures et demie avec celle de G. Bertrand.

Ces diverses circonstances me portent à considérer la dernière méthode comme la plus exacte et la plus rapide de toutes celles qui ont été proposées jusqu'ici pour le dosage de la caféine.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) Gab. BERTRAND et P. de BERREDO CARNEIRO : *Bull. Soc. chim.* (4), 1931, t. 49, p. 1093, et (4), 1932. t. 51, p. 284.
(2) S. GOBERT : *Ann. Fals. Fraud.*, 1926, n° 216, p. 586.
(3) Von UGLOW et A. M. SCHAPIRO: *Zeits. f. Unters, d. Lebensmittel*, 1928, t. 55, p. 149.
(4) Gab. BERTRAND : *Bull. Soc. Pharm.*, 1902, t. 5, p. 283; Gab. BERTRAND et T. DEVUYST, *ibid.*, 1910, t. 17, p. 249.
(5) LENDRICH et NOTTBOHM : *Zeits. f. Unters. d. Nahrungs. u. Genussm*, 1909, t. 17, p. 241.
(6) La pâte de Guarana industrielle renfermant de l'amidon est épuisée par l'eau seulement à 50-55° pour éviter la formation d'empois.
(7) Même observation qu'au renvoi précédent.

N° 130. — Sur le mécanisme de dégradation hydrolytique des sucres; par Eugène MACOVSKI.

(15.7.1932.)

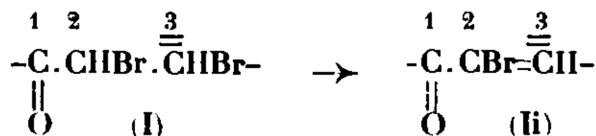
Appuyé sur les données expérimentales connues dans la littérature, nous croyons que le processus d'hydrolyse des sucres s'accomplit de la manière suivante : d'abord les sucres qui ont une structure cyclique (furanique, pyranique, etc.) passent sous la forme acyclique. Celle-ci est moins stable et manifeste une tendance à se transformer dans des substances avec des doubles liaisons conjuguées par rapport à la double liaison carbonylique et qui sont scindées sous l'action des agents hydrolytiques.

A ce point de vue on a étudié la formation du méthyl-glyoxal par l'oxydation de l'éther 1.2-di-méthylique de la glycérine.

Le comportement chimique des monosaccharides a démontré que les formules les plus adéquates à ces substances sont des formules cycliques semiacétaliques (1). A présent, cette conception est définitivement admise et sert de base aux études de cette classe de substances.

Une étude critique de l'ample matériel expérimental qu'on trouve dans la littérature montre qu'une formule acyclique (du *type* V) ne pourrait pas être attribuée aux monosaccharides à cause du caractère labile que présentent les différentes substances ainsi constituées. En effet, les dérivés polyhalogénés des aldéhydes et des cétones (I) qui peuvent être considérés comme des éthers-sels des monosaccharides acycliques et auxquelles il est pratiquement impossible d'attribuer une structure cyclique, ont au point de vue chimique un caractère assez labile : ils peuvent éliminer facilement l'une ou plusieurs molécules d'acide halogéné pour engendrer des substances non saturées (II) avec des doubles liaisons conjuguées par rapport à la double liaison carbonylique. On peut représenter schématiquement cette réaction de la manière suivante :

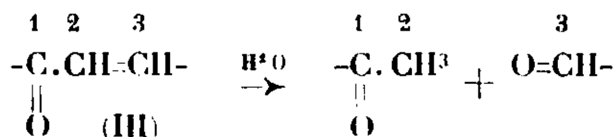
(1) B. TOLLENS, *D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 921.



Ce comportement nous montre que la possibilité de cyclisation semiacétalique explique la stabilité chimique des monosaccharides; elle nous suggère de plus que les processus d'hydrolyse des monosaccharides (et en général des sucres) s'effectue d'après le mécanisme suivant :

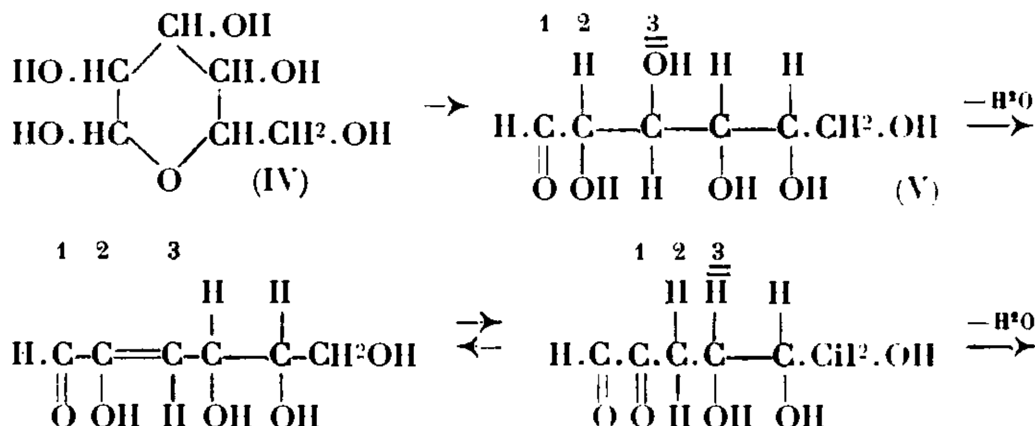
L'agent hydrolysant (alcali, acide, enzyme, etc.) a comme premier et fondamental effet la destruction du cycle semiacétalique (furanique, pyranique, etc.) et la transformation du monosaccharide sous la forme acyclique [par exemple : (IV) → (V)]. Sous cette forme apparaît la tendance de formation des doubles liaisons conjuguées par rapport à la double liaison carbonylique, conformément aux idées exposées plus haut dans le cas des dérivés polyhalogénés. Ensuite, l'agent hydrolysant attaque la double liaison et engendre les produits respectifs de l'hydrolyse.

L'action des hydrolysants sur les doubles liaisons conjuguées par rapport au carbonyle (III), est démontrée par un riche matériel expérimental connu dans la littérature. On peut représenter ce fait schématiquement de la manière suivante :

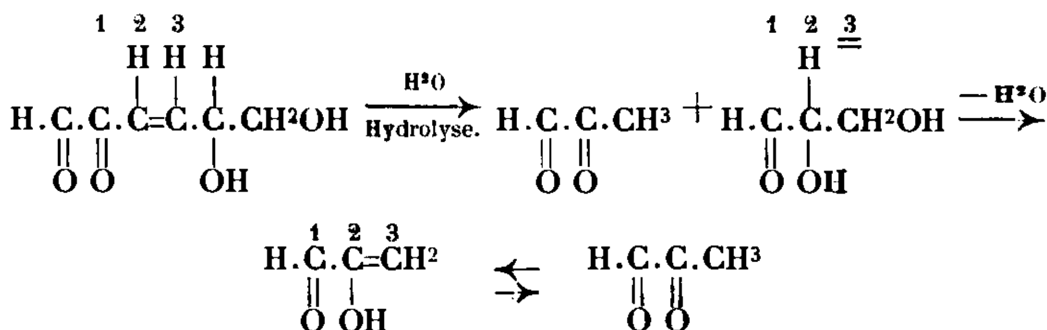


En nous basant sur cette conception, nous croyons qu'on peut expliquer sans difficulté l'hydrolyse des monosaccharides, où les fermentations représentent un chapitre d'une grande importance.

Ainsi, par exemple, la transformation du glucose en méthylglyoxal, fréquemment rencontrée, se produirait d'après le schéma suivant (*) :

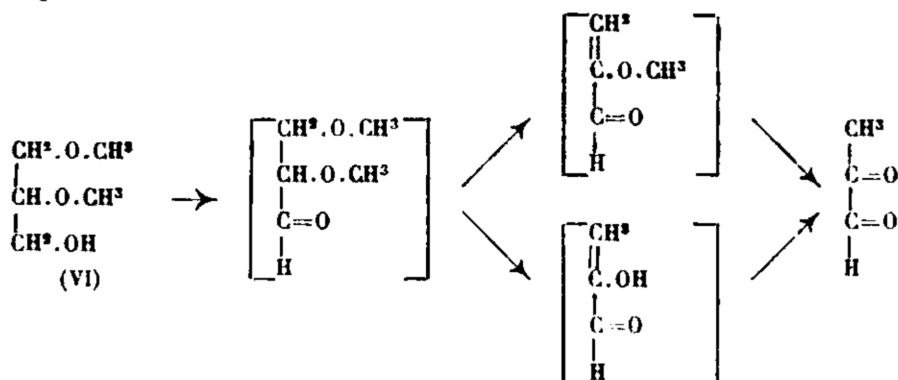


(*) Voir aussi : A. WOHL, *Biochem. Z.*, 1907, t. 7, p. 54.



A ce point de vue on a étudié l'éther α.β-diméthylique de la glycérine (VI). Cette substance oxydée avec du bichromate de potassium en milieu sulfurique engendre des substances dont on a pu identifier le méthylglyoxal à l'aide de la *p*-nitro-phényl-osazone et de la disemicarbazone.

Le mécanisme de formation du méthylglyoxal dans ces conditions paraît être le suivant :



Nous espérons que les recherches entreprises dans cette direction nous permettront de démontrer sans ambiguité le mécanisme de cette réaction. Des essais sont en cours pour effectuer la synthèse — en tant qu'elle soit possible — des dérivés des sucres acycliques, pour étudier leurs comportements aux points de vue exprimés plus haut.

Partie expérimentale.

Ether-α.β-diméthylique de la glycérine (α.β-diméthoxy-γ-oxy-propane) : $C^5H^{12}O^3$. (VI) a été synthétisé en poursuivant, en général, les indications de H. Gilchrist et C. Purves (2).

La substance est un liquide incolore, à point d'ébullition Eb_{728} : 165-167°, et $n_D^{20} = 1,4200$ (3).

Avec les méta-diphénols (résorcine, orcine) en solution aqueuse,

(2) H. Gilchrist et C. Purves, *J. chem. Soc. London*, 1925, t. **127**, p. 2735.

(3) Note : A. Fairbourne, G. Gibson et D. Stephensens lui attribuent le P. Eb_{760} : 180° et $n_D^{20} = 1,4210$, voir *J. chem. Soc. Ind.* 1930, t. 49, p. 1021, et *J. chem. Soc. London*, 1931, p. 445. — H. Gilchrist et C. Purli (*loc. cit.*) donnent : $n_D = 1,4219$.

en présence d'acide sulfurique concentré., elle donne une coloration rouge-violette (4).

Son identité a été contrôlée par la préparation de la *α.β-diméthyl-éther-γ-benzoyl-glycérine* : $C^{12}H^{16}O^{4}$, liquide huileux à $n_D^{21} = 1{,}5117$ (benzoylation dans la pyridine) (5).

Oxydation de l'éther α-β-diméthylique de la glycérine : 2,4 g. diméthyléther, 1,96 g. bichromate de potassium, 2,69 g. acide sulfurique conc., 4-6 cm³ d'eau. L'oxydation s'effectue, en général, dans les conditions indiquées par L. Gattermann (6).

Le distillé aqueux est un liquide clair, incolore à odeur caractéristique.

para-Nitro-phényl-osazone du méthylglyoxal : $C^{15}H^{14}O^{4}N^{6}$. On l'obtient en traitant à chaud une solution acétique diluée de *p*-nitro-phényl-hydrazine avec une partie du distillat obtenu dans l'oxydation.

La substance est rouge écarlate, très difficilement soluble dans les solvants usuels. On peut la recristalliser à l'aide d'une grande quantité d'alcool éthylique à 95 0/0. F. 277° (avec décomposition) (7). Recristallisé du nitrobenzène à chaud et en ajoutant du xylène, il fond à 298-300° (8).

La substance traitée avec quelques gouttes d'alcool éthylique et un peu d'alcali concentré (HONa, HOK) donne une coloration bleu intense (9).

Analyse. — Subst., 5,950 mg.; N², 1,355 cm³ à 19° et 719 mm. — Trouvé : N 0/0, 24,68. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^{4}N^{6}$: N 0/0, 24,56.

Di-semicarbazone du méthylglyoxal : Une partie du distillat de l'oxydation, traitée avec une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de potassium, engendre la di-semicarbazone (F. 255°) (10).

La substance est blanche, cristalline, très difficilement soluble dans les solvants usuels.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Cluj.)

(4) NOTE : L. EKKERT (*Chem. zentralbl.*, 1932 I 2871) observe que la glycérine se colore en rouge sous l'action de la résorcine en présence d'acide sulfurique concentré.

(5) H. GILCHRIST et C. PURVES (*loc. cit.*) lui attribuent $n_D = 1{,}5075$.

(6) L. GATTERMANN, *Die Praxis des organischen Chemikers*, Ed. XX, Berlin und Leipzig, 1927, p. 183. — Voir aussi : WERTHEIM, *J. Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 2658; FRICKE et HAVESTADT, *Z. Anal. Chem.*, 1923, t. **36**, p. 546.

(7) C. NEUBERG, lui attribue F. 277°, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 962. — K. BERNHAUER et WOLF ont indiqué F. 277° (*Biochem. Z.*, 1929, t. **212**, p. 443. — K. BERNHAUER et H. TSCHINKEL donnent F. 280°, *Bioch. Z.*, 1931, t. **230**, p. 490,

(8) H. DAKIN et H. DUDLEY, trouvent dans ces conditions : F. 302-304° (*J. biol. Chem.*, 1913, t. **15**, p. 127). — K. BERNHAUER et H. TSCHINKEL, indiquent F. 305° *loc. cit.*

(9) H. DAKIN et H. DUDLEY, *loc. cit.*

(10) D'après G. KNÖPFER, F. 254° (*Monatsh. Chem.*, 1911, t. **32**, p. 766); C. NEUBERG et M. KOBEL ont indiqué : F. 257-258° (*Biochem. Z.*, 1927, t. **191**, p. 472.)

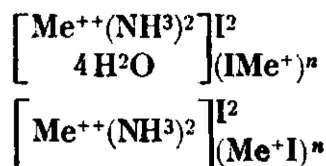
N° 131. — Sur les ammines doubles de la classe des iodures ; par Em. VOJIATZAKIS.

(8.7.1932.)

Les sels doubles (1) de l'iodure d'un métal lourd et d'un métal alcalin donnent par l'action de l'ammoniac sec et à la température ordinaire des hexammines de formule : $[Me^{++}(NH^3)^6]I^2(IMe^+)^n$, où $n = 1$ ou 2.

Des corps analogues se forment avec la pyridine.

Les toluidines et la quinoléine donnent respectivement des ammines de formule :



$$\left[\begin{matrix} Me^{++}(NH^3)^2 \\ 4H^2O \end{matrix}\right]\begin{matrix} I^2 \\ (IMe^+)^n \end{matrix}$$

$$\left[Me^{++}(NH^3)^2 \right]\begin{matrix} I^2 \\ (Me^+I)^n \end{matrix}$$

Préparation du sel double d'iodure de cadmium et d'iodure de sodium $I^2Cd.2\,INa.6\,H^2O$.

Le sel double a été préparé par la méthode suivante :

10 g. d'iodure de cadmium sont dissous avec 8,1 g. d'iodure de sodium dans un peu d'eau. On évapore dans un dessicateur à acide sulfurique et dans le vide.

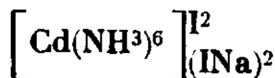
On obtient des cristaux blancs, prismatiques, hygroscopiques.

Sel double d'iodure de cadmium et d'iodure de sodium et ammoniac.

Si l'on fait passer un courant d'ammoniac sec dans une solution du sel double d'iodure de cadmium et d'iodure de sodium dans l'acétone ou dans l'alcool absolu, un précipité blanc microcristallin prend naisance; on l'essore et sèche à l'air.

Ce produit est soluble dans les acides; l'eau le décompose presque immédiatement et donne un précipité blanc d'hydroxyde de cadmium.

Le produit, d'après l'analyse, correspond à la formule :



$$\left[Cd(NH^3)^6 \right]\begin{matrix} I^2 \\ (INa)^2 \end{matrix}$$

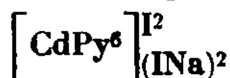
Trouvé : I 0/0, 65,1 ; Cd 0/0, 14,3. — Calculé : I 0/0, 66,1 ; Cd 0/0, 14,6

Sel double d'iodure de cadmium et d'iodure de sodium et pyridine.

Si l'on ajoute de la pyridine dans une solution du sel double d'iodure de cadmium et d'iodure de sodium dans l'acétone, on obtient des cristaux blancs prismatiques, solubles dans l'alcool, les acides et insolubles dans l'eau.

(1) SPACU et VOICU. *Chem. Zentralbl.*, 1927, II, p. 2170.

Exposés à l'air les cristaux s'altèrent en perdant de la pyridine. D'après l'analyse le produit correspond à la formule :

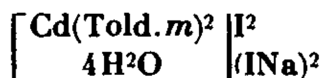


Trouvé : I 0/0, 45,1 ; Cd 0/0, 8,8. — Calculé : I 0/0, 45,05 ; Cd 0/0, 9,8

Sel double d'iodure de cadmium et d'iodure de sodium et m-toluidine.

En ajoutant de la *m*-toluidine dans une solution concentrée du sel double d'iodure de cadmium et d'iodure de sodium dans l'acétone, on obtient presque immédiatement des aiguilles blanches, solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et les acides.

Le produit correspond à la formule :



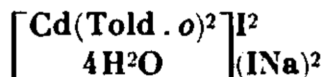
Calculé : I 0/0, 50,3 ; Cd 0/0, 12,4. — Trouvé : I 0/0, 40,9 ; Cd 0/0, 12,6

Si l'on ajoute la *m*-toluidine dans une solution étendue du sel double dans l'acétone, on obtient, après évaporation complète de l'acétone, des aiguilles brunes qui se décomposent par les acides en déposant une masse jaune ocre élastique. On suppose qu'il s'agit d'un perhalogénure de l'acétone (*).

Le produit exposé à l'air perd de l'iode en changeant de couleur.

Sel double d'iodure de cadmium et d'iodure de sodium et o-toluidine.

En opérant comme précédemment, on obtient des aiguilles blanches, cristallines, ayant les mêmes propriétés que le sel précédent, et correspondant, d'après l'analyse, à la formule :



Calculé : I 0/0, 50,3 ; Cd 0/0, 12,4. — Trouvé : I 0/0, 49,8 ; Cd 0/0, 12,6

Une solution étendue d'iodure dans l'acétone évaporée à sec abandonne des cristaux bruns, plus stables que dans le cas de la *m*-toluidine. L'action des acides sur ces cristaux provoque la production d'une masse élastique analogue à la précédente.

Sel double d'iodure de cadmium et d'iodure de sodium et quinoléine.

On obtient avec la quinoléine fraîchement distillée, en opérant comme précédemment, des cristaux blancs prismatiques, solubles dans l'acétone, l'alcool, le chloroforme et les acides étendus.

L'analyse du produit conduit à la formule : $I^2CdINa\ 2C^9H^7N$.

Calculé : I 0/0, 49,3 ; Cd 0/0, 14,5. — Trouvé : I 0/0, 50,0 ; Cd 0/0, 14,1

(*) H. Schmidt, *D. ch. G.*, 1928, t. 2. p. 1347.

Sel double d'iodure de cadmium et d'iodure de potassium et quinoléine.

En ajoutant de la quinoléine fraîchement distillée dans une solution d'iodure de cadmium et d'iodure de potassium dans l'acétone on obtient des cristaux blancs prismatiques.

D'après l'analyse le produit correspond à la formule :



$$2I^2Cd\,2IKC^9H^7N$$

Calculé : I 0/0, 48,2 ; Cd 0/0, 11,6. — Trouvé : I 0/0, 50,9 ; Cd 0/0, 11,8

Pour analyser les produits ci-dessus, on les dissout dans une solution étendue d'acide chlorhydrique et l'on précipite le cadmium à l'état de phosphate.

On dose l'iode par les méthodes connues.

(Laboratoire de Chimie générale de l'Université de Salonique. (Professeur T. Karantassis.)

N° 132. — Sur une méthode de dosage potentiométrique d'un mélange de thiosulfate et de chlorure; par M. André PETIT.

(7.7.1932.)

Les méthodes d'analyses purement chimiques des solutions contenant les ions Ag^+, S^2O^{3--} et Cl^- obligent à des gravimétries. L'étude du titrage potentiométrique à 90° de l'ion S^2O^{3--} par l'ion Ag^+ nous a permis de doser volumétriquement en un seul essai les ions S^2O^{3--} et Cl^- et d'étendre la méthode au cas des solutions contenant les ions Ag^+, S^2O^{3--} et Cl^-. Bien qu'exigeant une mise au point assez minutieuse, elle est facilement applicable et donne la précision d'une analyse volumétrique. Elle intéresse un type de bain de fixage.

L'étude potentiométrique de la réaction entre l'ion thiosulfurique et l'ion argent a été faite par E. Muller et par Spacu et Murgulescu.

E. Muller (1) a observé deux sauts de potentiel correspondant respectivement à $[Ag^+] : [S^2O^{3--}] = 1$ et 2.

Après le premier saut de potentiel commence le dépôt d'un précipité blanc qui, à température ordinaire, brunit rapidement en donnant du sulfure d'argent SAg^2, alors qu'à 0° on peut, en allant vite, observer le 2e saut de potentiel.

E. Muller recommande d'utiliser pour le dosage le 1er point d'inflexion qui se fait exactement quand le rapport $[Ag^+] : [S^2O^{3--}]$ prend la valeur 1, le second ayant lieu pour un volume trop grand de liqueur d'argent.

Si on titre l'ion argent par l'ion thiosulfarique, il y a dès le début précipitation de sulfure ; même à 0° on constate un saut de

(1) E. Muller, *Z. anorg. Chem.*, 1924, t. 134, p. 201.

potentiel pour $[Ag^+]:[S^2O^{3--}]=2$ exactement, en présence d'acétate de sodium, à 17° et mieux à 75°.

Spacu et Murgulescu (2) ont cherché à mettre en évidence la formation de complexes argento-thiosulfuriques en titrant potentiométriquement du thiosulfate d'ammonium de concentration variable par l'azotate d'argent de même concentration.

En solution moins que décinormale, la courbe potentiel-volume de liqueur d'argent présente 2 points d'inflexion.

Le premier apparaît en l'absence de phase solide et correspond à un mélange en équilibre des complexes $[Ag(S^2O^3)]NH^4$ et $[Ag^2(S^2O^3)^3](NH^4)^4$.

Le second, en présence de phase solide, a lieu environ pour la formation du sel : $[Ag^4(S^2O^3)^3](NH^4)^2$.

Les auteurs ont reconnu que pour éviter la décomposition du complexe on doit opérer à 0°.

Il faut noter que les points d'inflexion n'ont lieu qu'approximativement pour les complexes cités et que jamais les auteurs ne se sont placés au point de vue dosage.

La méthode suivante a été mise au point pour doser les solutions pouvant contenir à la fois les ions Ag^+, S^2O^{3--}, Cl^-, l'argent étant évidemment complexé avec une partie ou la totalité des ions S^2O^{3--} sous une forme quelconque.

I. — *Étude des solutions ne contenant que les ions S^2O^{3--} et Cl^-.*

A température ordinaire, la courbe de titrage de l'ion S^2O^{3--} par l'ion Ag^+ (*fig.* 1) admet pour tangente au point d'inflexion B la droite x_0x que l'on peut considérer comme parallèle à l'axe des potentiels; l'abscisse x_0 correspondant à $[Ag^+]:[S^2O^3]^{--}=1$.

La branche AB se continue au-delà de l'abscisse x_0 par la branche BE, mais, dès que le potentiel dépasse la valeur 200 ± 20 millivolts, la décomposition : $S^2O^3Ag^2 + H^2O \rightarrow SAg^2 + SO^4H^2$ commence.

L'acide libéré l'accélère et si l'on veut, à 0°, observer la branche BE, il faut ajouter de l'acétate de sodium qui tamponne la solution à un p_H voisin de 6.

Si l'on opère en présence d'ions Cl^-, la courbe de titrage de l'ion Cl^- par l'ion Ag^+ commence en un point C dont l'ordonnée dépend de la concentration en ions Cl^-.

En général, pour une concentration en ions $Cl^- > 0{,}005\ n$, elle interrompt la courbe de titrage de l'ion S^2O^{3--} par l'ion Ag^+ en un point C avant que celle-ci ait atteint l'abscisse x_0.

Pour des concentrations variables, on observe une famille de courbes telles que CD qui se détachent de la branche AB en des points d'autant plus éloignés de l'abscisse x_0 que la concentration en ions Cl^- est plus grande.

Dans la fig. 1, les chiffres placés aux extrémités des courbes CD indiquent le nombre de cm^3 de chlorure de sodium $1{,}07\ n$ pour 5 cm^3 de $S^2O^3Na^2$ $0{,}0980\ n$ dans 100 cm^3 de solution, titrés par NO^3Ag $0{,}0965\ n$. Les potentiels sont pris par rapport à l'électrode au calomel saturée.

(2) Spacu et Murgulescu, *Z. anorg. Chem.*, 1931, t. 199, p. 273.

Fig. I

Enfin, lorsque sur la courbe CD on atteint le potentiel où le sulfure d'argent commençait à précipiter sur la courbe ABE, on observe la même précipitation. Celle-ci a lieu avant que l'on ait atteint le potentiel d'inflexion de la courbe CD (260 à 270 mv.) et il n'est pas possible de déterminer le point final du titrage de l'ion Cl^-.

Il est d'ailleurs vraisemblable que, pendant la précipitation du chlorure d'argent, la réaction entre les ions S^2O^{3--} et Cl^- se poursuit quand le potentiel augmente.

Ces deux raisons : dosage de l'ion S^2O^3 incomplet, indétermination de la fin de titrage de l'ion Cl^-, rendent cette méthode inutilisable.

Pour l'améliorer il faut que le dosage de l'ion S^2O^{3--} soit terminé quand commence celui de l'ion Cl^-.

Cette dernière condition sera réalisée si l'on détruit le complexe en travaillant à l'ébullition; et si, du même coup, on peut déterminer l'instant où il n'y a plus de complexe formé par introduction de réactif, on aura rempli la première condition.

La meilleure façon de détruire le complexe est de travailler à

l'ébullition afin de réaliser la réaction $S^2O^3Ag^2 + H^2O \rightarrow SAg^2 + SO^4H^2$.

Si les deux phases : précipitation de sulfure, précipitation de chlorure sont nettement séparées, le dosage sera possible.

Il est évident, d'après la réaction ci-dessus, qu'il faudra une quantité de réactif telle que $[Ag^+] : [S^2O^{3--}] = 2$, et que l'on devra se mettre en milieu tamponné par l'acétate de sodium pour éviter que l'acide sulfurique formé décompose l'acide thiosulfurique en soufre, anhydride sulfureux et eau.

Un essai a montré que l'ébullition du thiosulfate de sodium avec l'acétate de sodium, et même l'acétate de sodium additionné d'acide acétique, ne donne lieu à aucune décomposition du thiosulfate, même quand on prolonge cette ébullition pendant une heure.

Dispositif expérimental.

Les essais ont été faits sur un mélange de 5 cm³ de thiosulfate 0,0977 n + 5 cm³ de chlorure de sodium 0,100 n titrés par de l'azotate d'argent 0,981 n.

Il fallait donc 9,95 cm³ pour précipiter SAg^2 et 5,10 pour ClAg.

A ces 10 cm³ prélevés dans un bécher de 200 cm³ on ajoutait 10 à 20 cm³ d'acétate de sodium approximativement normal et l'on étendait à 125-150 cm³.

La solution portée à l'ébullition était maintenue à une température de 85-90° par une plaque chauffante. L'agilation était réalisée par un tube de verre de 5 mm. aplati et tordu en hélice à son extrémité; il était entraîné directement par un petit moteur et freiné entre deux bouchons serrés par une pince.

L'électrode indicatrice était formée par quelques cm² de toile d'argent.

L'électrode de référence était une électrode au calomel saturée, reliée à la solution par 2 vases intermédiaires à jonction par écoulement à travers une plaque d'alundum; l'un, où plongeait l'électrode au calomel, était rempli d'une solution saturée de chlorure de potassium; l'autre, réuni à la solution par un siphon de nitrate de sodium, était rempli d'une solution concentrée de ce même sel. Ce dispositif rendait impossible la diffusion du chlorure de potassium dans la solution.

L'électrode au calomel est restée entre 18 et 24°; les différences de potentiel qui en résultent sont assez faibles pour permettre de comparer sans correction les différentes courbes de titrage.

Dans les premiers essais, le potentiel était mesuré au potentiomètre ordinaire « Poulenc ». Devant la nécessité de suivre les variations de ce potentiel en chaque instant, il fut enregistré par un potentiomètre enregistreur « Leeds and Northrup » qui donne le potentiel en fonction du temps. Il suffit de noter les quantités de réactif introduites ainsi que le temps entre les introductions pour pouvoir lire facilement la courbe enregistrée surtout si l'on prend soin de marquer quelques points de repère.

L'expérience prouve qu'en général, après chaque introduction de

réactif, le potentiel ne s'établit pas immédiatement à une valeur constante : il croît d'abord brusquement, accusant l'augmentation de la concentration en ions argent, puis il décroît plus ou moins lentement.

En supposant que l'électrode d'argent indique exactement la concentration en ions argent malgré la sulfuration, cette diminution du potentiel qui marque une diminution de la concentration en ions argent ne peut provenir de la vitesse de formation des complexes argentiques, car, à 0°, le potentiel s'établit instantanément. Il est probable que c'est l'ion complexe formé qui se décompose lentement, la concentration étant plus grande que celle qui correspond au produit de solubilité du sulfure d'argent.

Une étude de cette vitesse de décomposition pourra donc éventuellement renseigner sur les progrès de la réaction.

On doit au bout d'un temps suffisamment long atteindre le potentiel d'inflexion du sulfure d'argent à moins que la décomposition de l'ion complexe soit elle-même limitée à un équilibre. Un essai a montré qu'effectivement le potentiel décroit pendant un temps assez long.

Lorsque tout l'ion S^2O^{3--} a été en quelque sorte précipité sous la forme de sulfure d'argent, il ne reste en solution que les ions Cl^- dont on observe toute la courbe de titrage, car le potentiel, à la fin de la première courbe, est inférieur de beaucoup au potentiel du début de la précipitation du chlorure d'argent.

Il y a lieu de remarquer que si l'on effectue le titrage à 90°, la courbe (*fig*. II) présente un point d'inflexion beaucoup moins net qu'à température ordinaire, à cause de la solubilité plus grande du chlorure d'argent.

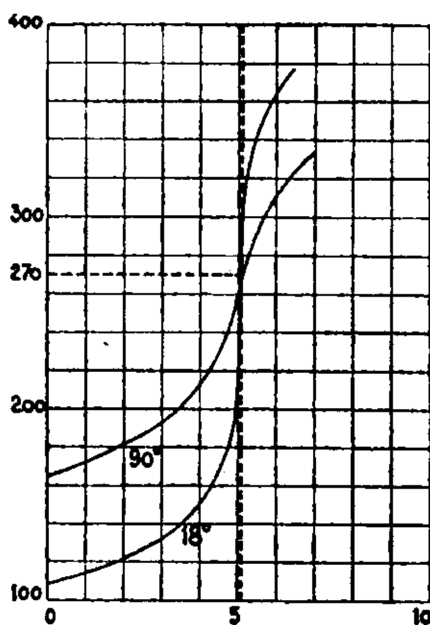


Fig. II

Les potentiels d'inflexion des courbes de titrage à 20 et à 90° sont très sensiblement égaux. Il est probable que la variation thermique

du potentiel de l'électrode d'argent compense l'augmentation que doit donner la solubilité plus grande du chlorure d'argent. Il y a donc intérêt à laisser refroidir la solution avant de terminer le titrage.

Le chlorure qui précipite dans cette deuxième phase est parfaitement blanc.

Etant donné l'instabilité du potentiel après chaque introduction de réactif, deux conditions expérimentales auront une influence prépondérante sur l'allure de la courbe : la vitesse d'introduction et le volume du réactif de chaque addition.

1° Vitesse d'introduction constante, volume de chaque addition variable.

La figure III montre les courbes obtenues respectivement pour : 0,50 cm³ par minute; 0,25 cm³ par 30 secondes; 0,10 cm³ par 12 secondes.

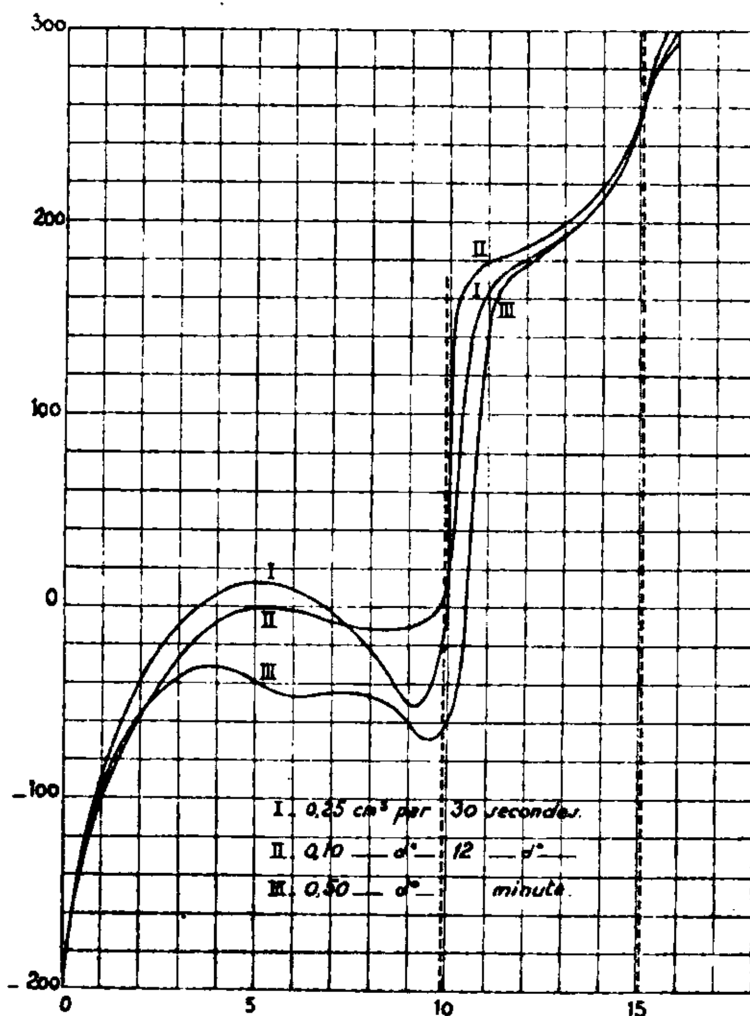


Fig. III

Elles sont sensiblement comparables et toutes donnent un saut de potentiel pour une valeur trop grande du volume d'azotate d'argent titré, l'erreur étant d'autant moins grande que les additions sont plus petites.

2° Volume de chaque addition constant, vitesse d'introduction variable.

La fig. IV montre les courbes obtenues respectivement pour :

0,25 cm³ par 15 secondes; 0,25 cm³ par 30 secondes; 0,25 cm³ par minute; 0,25 cm³ par 2 minutes.

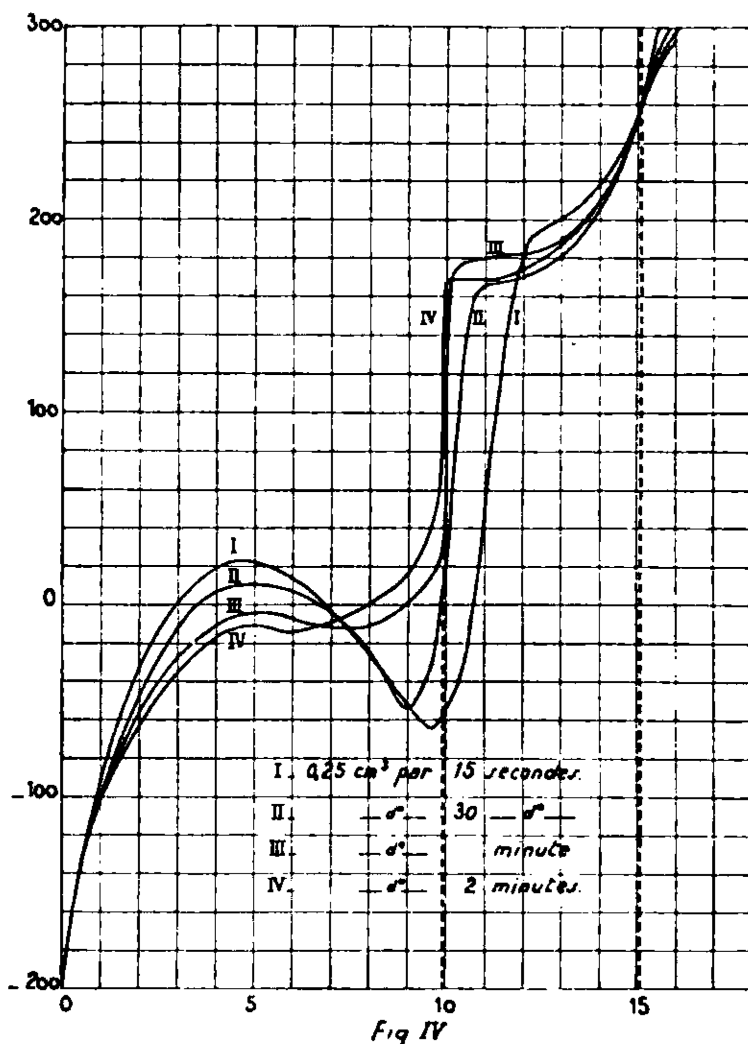


Fig IV

Elles montrent que le saut de potentiel est d'autant plus voisin de la valeur calculée que la vitesse d'introduction est plus lente : il est aussi plus net.

Il faut remarquer que, quelle que soit la vitessse d'introduction, l'inflexion de la courbe de précipitation du chlorure d'argent a toujours lieu pour la valeur totale calculée de 15,05 cm³. Les réactions se produisent donc quantitativement et si la fin de la réaction donnant du sulfure d'argent semble avoir lieu en retard, c'est que, ou bien l'électrode indicatrice n'a pas le temps de se mettre en équilibre avec la nouvelle phase solide ClAg, ou bien qu'il y a précipitation du chlorure d'argent qui n'a pas le temps de se redissoudre, la concentration du thiosulfate étant alors très faible.

Pour la pratique du dosage, le mode opératoire suivant semble bon :

Introduire le réactif d'abord cm³ par cm³ à la vitesse de 1 cm³ par minute, en lisant le potentiel 15 secondes et 55 secondes après l'addition.

La seconde lecture est toujours supérieure à la première. Lorsque la différence atteint 30 ou 40 millivolts, continuer à introduire au même rythme mais 0,50 par 0,50 cm³, puis 0,25 par 0,25, 0,10 par 0,10, 0,05 par 0,05, etc...

Ne jamais faire une nouvelle addition avant d'être certain que le maximum ait bien été atteint ; au besoin espacer de 2 minutes.

L'agitation doit toujours être assez violente.

Lorsque la précipitation du sulfure d'argent est terminée, refroidir à température ordinaire et titrer l'ion Cl^- comme d'habitude. Ici le potentiel s'établit en 30 secondes. Le point d'inflexion a lieu pour 260 à 270 millivolts contre l'électrode au calomel saturée.

Il est toujours utile de connaître à peu près la teneur de la solution pour ne pas hésiter au début devant le volume de réactif à ajouter à chaque addition.

La fig. V représente schématiquement une courbe de titrage telle qu'on l'obtient avec l'enregistreur.

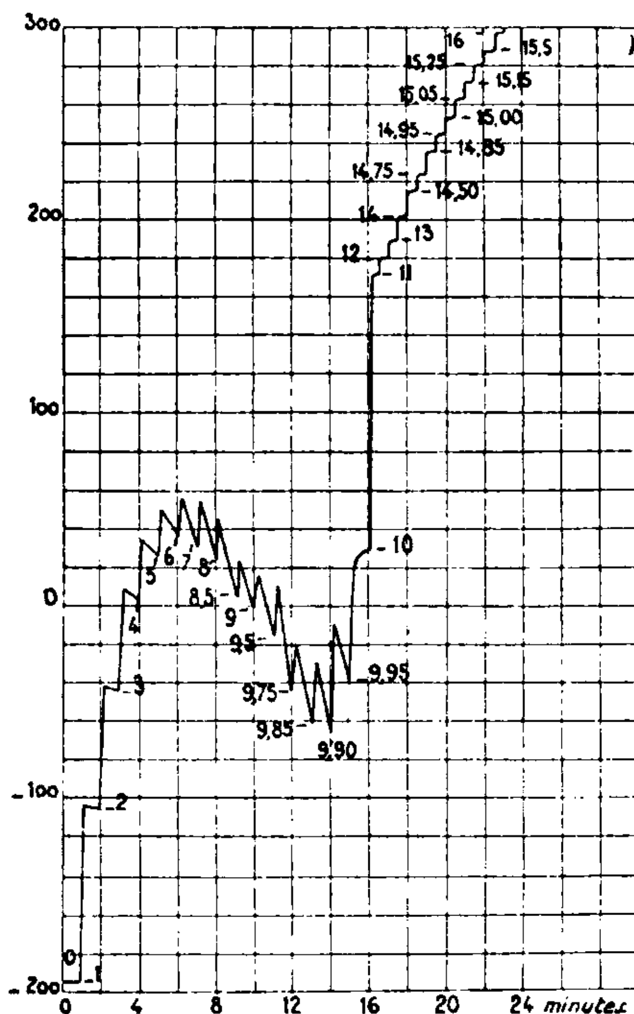


Fig. V

II. — *Etude des solutions contenant des argentothiosulfates en plus des ions S^2O^{3--} et Cl^-.*

Il faut d'abord titrer l'ion S^2O^{3--} total à l'iode, selon la méthode habituelle. L'ion thiosulfurique non complexé est au moins égal à la moitié de l'ion S^2O^{3--} total, car le sel : $[Ag(S^2O^3)]Na$ ou $S^2O^3Ag^2$, $S^2O^3Na^2$ est peu soluble.

La méthode décrite ci-dessus s'applique après avoir précipité le sulfure dû à l'argent de la solution, à l'ébullition, en présence d'acétate de sodium.

Il n'y a de modifié que le potentiel à l'origine de la courbe.

La différence entre l'ion S^2O^{3--} total et l'ion S^2O^{3--} dosé ainsi donne l'ion S^2O^{3--} complexé, supposé sous la forme $S^2O^3Ag^2$. Elle permet évidemment de calculer la concentration des ions Ag^+ de la solution.

Exemple. — Un essai a été préparé en dissolvant une quantité inconnue de chlorure d'argent dans 10 cm³ de thiosulfate de sodium 0,0977 *n*. On a donc : $[Cl^-]=[Ag^+]$.

Avec de l'azotate d'argent 0,0981 *n*, on a trouvé la fin de la précipitation du sulfure pour 11,60 cm³ au lieu de 19,90 calculés pour le thiosulfate total. L'essai contenait donc de l'argent complexe correspondant à 8,30 cm³ d'azotate d'argent. Le point d'inflexion de la courbe de précipitation du chlorure d'argent apparaît pour 20 cm³, ce qui donne une concentration en ions Cl^- correspondant à 8,40 cm³ d'azotate d'argent. La concordance entre ces deux nombres est satisfaisante.

Si l'on doit analyser un sel complexe solide, généralement insoluble dans l'eau, il faut le mettre en solution dans un volume connu de thiosulfate titré. Cette dissolution est notablement accélérée en ajoutant de l'ammoniaque que l'on neutralise exactement par l'acide acétique, l'acétate d'ammonium formé remplaçant celui de sodium.

Il est évident que la méthode s'applique en particulier à l'analyse des bains de fixage de photographie sous réserve qu'ils ne contiennent que du thiosulfate et qu'ils n'aient servi qu'à fixer des plaques au chlorure d'argent.

En effet la précipitation du bromure commence avant la fin de la précipitation du sulfure d'argent et celle de l'iodure dès le début, pour deux raisons simultanées :

a) Le potentiel d'inflexion du bromure et de l'iodure étant inférieur à celui du chlorure, leur précipitation commence plus tôt
b) la solubilité du bromure et de l'iodure d'argent dans le thiosulfate étant plus faible que celle du chlorure, leur redissolution se fait moins bien et même ne se fait plus dans le cas de l'iodure.

Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne.

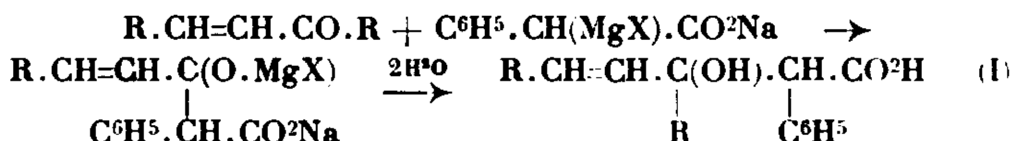
N° 133. — Synthèses avec les magnésiens des acides phénylacétique et ortho-chlorophénylacétique et des cétones saturées et éthyléniques. (II); par M. D. IVANOFF et Mlles M. MIHOVA et T. CHRISTOVA.

(5.9.1932.)

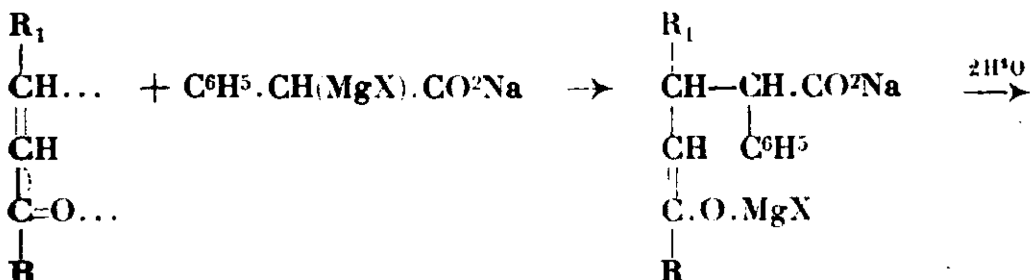
Les cétones saturées réagissent normalement avec o-Cl.C^6H^4.CH(MgX).CO^2.MgCl et donnent des acides du type β-lactique α-chlorophénylé. Certaines cétones α-éthyléniques réagissent normalement avec C^6H^5.CH(MgX).CO^2Na. D'autres cétones additionnent ce réactif en position 1-4 et donnent des acides δ-cétoniques α-phénylés. La benzoïne donne avec C^6H^5.CH(MgX).CO^2Na la lactone du dihydroxyacide correspondant.

Dans un mémoire précédent (1), l'un de nous, avec A. Spassoff, a présenté une méthode de préparation d'acides β-hydroxyaliphatiques substitués, à partir de l'α-phényl-α-magnésyle acétate chloromagnésien, C^6H^5.CH(MgX).CO^2.MgCl, et des cétones. Ce travail présente un développement de cette méthode. Nous avons établi que, pareillement au réactif ci-dessus, se comporte son dérivé orthochloré, o-Cl.C^6H^4.CH(MgX).CO^2.MgCl. Ainsi avec l'heptanone-4 et la benzophénone, les acides correspondants ont été obtenus avec de bons rendements. Nous avons fait aussi des synthèses analogues avec le phényl magnésyle acétate de sodium (2), C^6H^5.CH(MgX)CO^2Na, et des cétones α-éthyléniques et diéthyléniques, de même qu'avec la benzoïne qui contient un groupe hydroxyle en α, par rapport au groupement cétonique.

La réaction entre les cétones α-éthyléniques et le réactif peut se faire de deux façons différentes. Elle peut être normale et, alors, elle conduit à un acide β-hydroxy-γ-éthylénique, d'après le schéma :

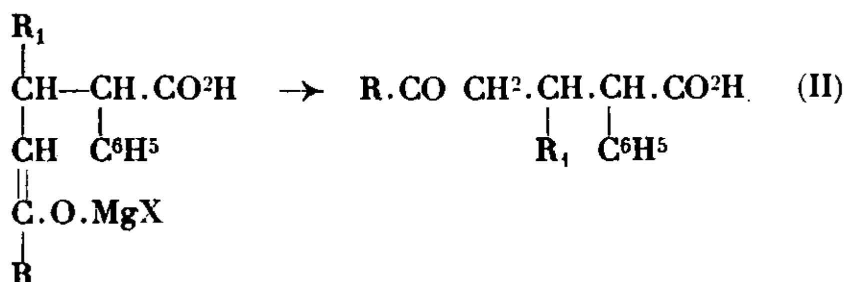


Ou bien, on peut avoir, comme l'a reconnu, le premier, Kohler, une addition en position 1-4, sur le système de doubles liaisons conjuguées, suivant le schéma :



(1) D. Ivanoff et A. Spassoff, *Bull Soc. chim.*, 1931, t. 49, p. 377.

(2) Ce complexe se comporte exactement comme C^6H^5.CH(MgX).CO^2MgCl.

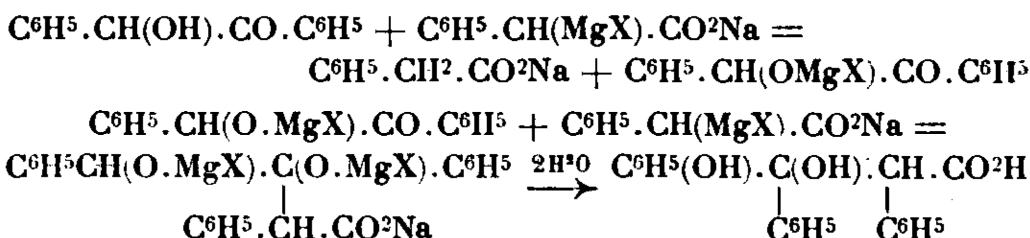


Le corps obtenu dans ce dernier cas est un acide δ-cétonique substitué.

Ces deux acides sont des isomères. Pour établir leur constitution, nous avons profité de la méthode de décomposition alcaline des acides β-hydroxy-aliphatiques substitués (3). Un de ces acides (obtenu à partir de l'oxyde de mésityle) subit ce dédoublement alcalin, donc c'est un β-hydroxyacide et il a pris naissance d'après le schéma I.

Par contre, d'autres acides ne se décomposent pas en milieu alcalin, même quand on les chauffe pendant longtemps; ce sont donc, vraisemblablement, des acides cétoniques. Mais, de plus, leur constitution a été établie en préparant leurs oximes et en déterminant leur indice d'hydrogène labile qui est deux fois plus petit que celui des hydroxyacides. La même constitution appartient aux acides préparés à partir de la phorone et de la dypnone.

Pour la synthèse avec la benzoïne, on a employé deux molécules de réactif magnésien, l'une d'elles étant détruite par le groupe hydroxyle. La réaction avec cette cétone se fait d'après les équations suivantes :



Le corps final est un β.γ-dihydroxyacide qui peut se déshydrater et donner la lactone



Les données de l'analyse concordent avec cette formule. Cette lactone (ou l'acide correspondant) ne se dédouble pas en milieu alcalin. Il faut attribuer, probablement, cette stabilité à la présence du second groupe hydroxyle en γ.

Partie expérimentale.

Le mode opératoire est le même que celui décrit dans le travail avec A. Spassoff (4). Pour la préparation du réactif nous n'avons

(3) D. Ivanoff et J. Popoff, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 49, p. 1547.
(4) *Loc. cit.*

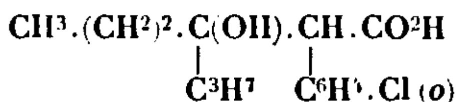
employé que l'*iso*-C^3H^7.MgCl. L'*indice d'hydrogène mobile* a été dosé, d'après Zerewitinoff (5) avec cette différence que, pour l'obtention de CH^3.MgI, nous nous sommes servis de l'éther butylique normal. Nous n'avons pas tenu compte de la tension de vapeur de cet éther, car elle est certainement faible et, d'ailleurs, elle n'est pas donnée dans la littérature. Alors, il est évident que nos résultats seront un peu plus élevés que les calculs théoriques. Le solvant des acides était la pyridine.

Les *oximes* ont été préparées avec un excès de NH^2.OH.ClH (1 1/2 mol/g.) et en milieu fortement alcalin (5 mol/g.) de potasse caustique.

I. — *Synthèses avec o-Cl.C^6H^4.CH(MgX).CO^2MgCl.*

Pour la préparation du réactif, voir D. Ivanoff et A. Spassoff (6).

1. L'*heptanone-4* (butyrone) a donné le *propyl-3-orthochlorophényl-2-hydroxy-3-hexanoïque :*



ou *acide α-(o-chlorophényl) β.β-dipropyl-β-lactique.*

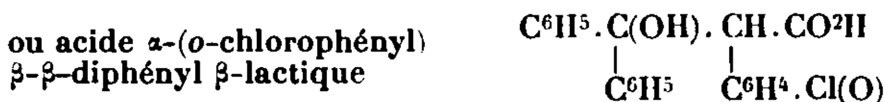
Cet acide est facilement soluble à chaud, dans l'alcool, le benzène et le chloroforme et, beaucoup plus difficilement, dans l'éther de pétrole. Il a été purifié dans l'éther de pétrole, à chaud, en ajoutant quelques gouttes d'alcool pour faciliter la dissolution. Il cristallise sous forme d'aiguilles qui fondent à 130-131°.

Analyse. — Subst., 0,2125 g.; ClAg, 0,1079 g. — Trouvé : Cl 0/0, 12,52. — Calculé pour $C^{15}H^{21}O^3Cl$: Cl 0/0, 12,46.

Poids moléculaire. — 0,1260 g. ont été neutralisés avec 4,4 cm^3 HOK*n*/10. P. M. trouvé 286. — Calculé : 284,5.

Dédoublement alcalin. 0,65 g. d'acide chauffés pendant une heure avec de la soude caustique ont donné 0,37 g. de *o*-Cl.C^6H^4.CH^2.CO^2H, soit un rendement de 95 0/0.

2. Avec la *benzophénone* nous avons obtenu la *diphényl-3.3 orthochlorophényl-2 hydroxy-3 propanoïque :*



Quand on mélange la cétone et le réactif magnésien, il se forme un précipité rougeâtre. L'acide, recristallisé dans l'alcool, se présente en petits cristaux incolores qui fondent à 141-141°,5. Il est facilement soluble dans l'alcool, le benzène et l'éther.

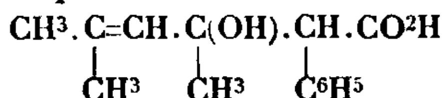
Analyse. — Subst., 0,2799 g.; ClAg, 0,1185 g. — Trouvé : Cl 0/0, 10,32. — Calculé pour $C^{21}H^{17}O^3Cl$: Cl 0/0, 10,10.

Poids moléculaire. — 0,1378 g. ont été neutralisés avec 3,90 cm^3 HOK*n*/10. — P. M. trouvé : 354. — Calculé : 352.

(5) ZEREWITINOFF, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 2023.
(6) D. IVANOFF et A. SPASSOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. **49**, p. 19.

II. — *Synthèses avec $C^6H^5.CH(MgX).CO^2Na$ et des cétones éthyléniques.*

1. L'*oxyde de mésityle* a donné le *diméthyl-3.5 phényl-2 hydroxy-3 hexène-4-olque* :



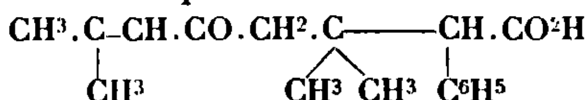
ou acide α-phényl β-méthyl β-isobutényl β-lactique.

Le rendement de cet acide est bon. Il est facilement soluble dans l'alcool, le benzène et, plus difficilement, dans l'éther de pétrole. Sa purification a été faite dans ce dernier solvant, à chaud, en facilitant la dissolution avec un peu d'alcool. L'acide cristallise sous forme de petits cristaux incolores qui fondent à 128-129°.

Analyse. — Subst., 0,1446 g.; CO^2, 0,3815 g.; H^2O, 0,0998 g. — Trouvé : C 0/0, 71,95; H 0/0, 7,72 — Calculé pour $C^{14}H^{18}O^3$: Cl 0/0, 71,80 H 0/0, 7,70.
Poids moléculaire. — 0,2340 g. ont été neutralisés avec 9,94 cm^3 HOK$n/10$. — P. M. trouvé : 235,4. — Calculé : 234.

Dédoublement alcalin, 0,15 g. d'acide ont donné 0,078 de $C^6H^5.CH^2.CO^2H$, soit un rendement de 98,3 0/0.

2. A partir de *la phorone* nous avons préparé le *phényl-2 triméthyl-3-3-7 octénone-6-5-oïque.*



Le mélange des deux réactifs donne un précipité de couleur brune qui devient gris après chauffage. Le rendement en acide est de 75 0/0. Celui-ci est purifié par recristallisation dans l'alcool, à chaud, et constitue des aiguilles légèrement jaunâtres qui fondent à 110°,5-111°,5.

Analyse — Subst., 0,1959 g.; CO^2, 0,5308 g.; H^2O, 0,1355 g. — Trouvé : C 0/0, 73,90; H 0/0, 7,74. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^3$: C 0/0, 74,40; H 0/0, 8,00.
Poids moléculaire. — 0,5501 g. ont été neutralisés avec 20,12 cm^3 HOK$n/10$. — P. M. trouvé : 273,4 — Calculé : 274.

Essai de dédoublement alcalin. 1,5 g. d'acide chauffé progressivement pendant 1,6 et 10 heures est resté intact.

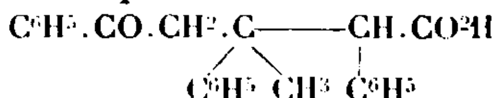
Indice d'hydrogène mobile : 0,2022 g. d'acide à 19° et sous 721,7 mm. ont donné 22,4 cm^3 de CH^4, soit un volume normal de 19,18 cm^3 (7) Calculé pour 1 H : 16, 42 cm^3.

L'*oxime* cristallise dans l'alcool, sous forme de petits cristaux incolores qui fondent à 160-161°.

3. *La dypnone*, $CH^3.C=CH.CO.C^6H^5$ a donné le *triphényl-2-3-5*



méthyl-3 pentanone-5-oïque.



(7) Il a été tenu compte de la tension de la pyridine à 18°, celle à 19° n'étant pas donnée dans les tables.

En hydrolysant le mélange réactionnel, il se forme un précipité insoluble dans l'éther qui est filtré. Ce corps n'a pas un caractère acide, il sera étudié plus tard. L'acide se trouve dans la solution éthérée, d'où il est extrait avec une solution de soude caustique. Cet acide est facilement soluble dans l'alcool et difficilement dans le benzène. Purifié par recristallisation dans l'alcool, à chaud, il forme des cristaux incolores qui fondent à 201-202°, avec décomposition. Le rendement de l'acide est faible.

Analyse. — Subst., 0,2236 g.; CO^{2}, 0,6555 g.; $H^{2}O$, 0,1220 g. — Trouvé : C 0/0, 79,95; H 0/0, 6,11. — Calculé pour $C^{24}H^{22}O^{3}$: C 0/0, 80,40; H 0/0, 6,10.
Poids moléculaire. — 0,1167 g. ont été neutralisés avec 3,41 cm³ HOKn/10. — P. M. Trouvé : 342. — Calculé : 358.

Indice d'hydrogène mobile : 0,1591 g. d'acide ont donné, à 18° et sous 715,5 mm., 14 cm³ de CH^{4}, soit en valeur réduite 12,1 cm³. — Calculé pour 1 H : 9,94 cm³.

L'*oxime*, purifiée dans l'alcool, à chaud, donne des cristaux incolores qui fondent à 219°, avec décomposition.

Essai de dédoublement alcalin : 0,66 g. d'acide, chauffés pendant 6 heures, n'ont subi aucune décomposition.

III. — *Synthèse avec la benzoïne.*

2/10 mol/g. de complexe magnésien et 1/10 mol/g. de benzoïne ont donné la lactone prévue avec un bon rendement. Elle est facilement soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène; recristallisée dans ce dernier solvant, elle fond à 202-203°.

Analyse. — Subst., 0,1619 g.; CO^{2}, 0,4737; $H^{2}O$, 0,0765 g. — Trouvé : C 0/0, 79,80; H 0/0, 5,29. — Calculé pour $C^{22}H^{18}O^{3}$: C, 0/0, 80,0; H 0/0, 5,4.

Indice d'hydrogène mobile. 0,1037 g. ont donné, à 18° et sous 713,5 mm., 8,5 cm³ de CH^{4}, soit un volume réduit de 7,15 cm³. — Calculé pour 1 H : 7,03 cm³.

Décomposition alcaline. Une certaine quantité de lactone, chauffée pendant 10 heures avec de la soude, n'a subi aucune décomposition.

(Institut chimique de l'Université de Sofia).

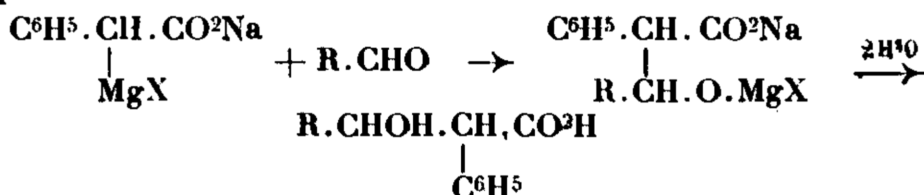
N° 134. — Synthèses au moyen du phényl-magnésyle-acétate de sodium. I. Méthode de préparation d'acides β-hydroxyarylaliphatiques (β-lactiques substitués); par MM. D. IVANOFF et N. I. NICOLOFF.

(5.9.1932.)

Les aldéhydes réagissent avec $C^{6}H^{5}.CH(MgX).CO^{2}Na$ et donnent avec de bons rendements des acides β-hydroxyaliphatiques (β-lactiques α-phénylés) du type. $R.CH.(OH).CH(C^{6}H^{5}).CO^{2}H$.
Les aldéhydes phénols, outre l'acide correspondant, donnent des stilbènes asymétriques.

De même qu'avec les cétones (1), le phényl-magnésyle-acétate chloromagnésien, $C^{6}H^{5}.CH(MgX).CO^{2}.MgCl$, réagit avec les aldé-

hydes et donne des acides β-hydroxyaliphatiques. Ces synthèses ont été effectuées avec le sel de sodium et la réaction se fait d'après le schéma suivant :



$$\begin{matrix} C^6H^5.CH.CO^2Na \\ | \\ MgX \end{matrix} + R.CHO \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5.CH.CO^2Na \\ | \\ R.CH.O.MgX \end{matrix} \xrightarrow{2H^2O} \begin{matrix} R.CHOH.CH.CO^2H \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

Les rendements de ces acides sont bons. Nous avons travaillé avec les aldéhydes suivants : le *n*-butanal, l'iso-butanal, l'œnanthal, le benzaldéhyde, le para-chlorobenzaldéhyde, l'anisaldéhyde, le pipéronal, la vanilline, le para-hydroxybenzaldéhyde, l'aldéhyde cinnamique et le furfural.

Par un seul exemple, nous avons montré que, vis-à-vis des aldéhydes, l'ortho-chlorophényl-magnésyle-acétate-chloromagnésien, $o.Cl.C^6H^4.CH(MgX).CO^2.MgCl$ se comporte de la même façon.

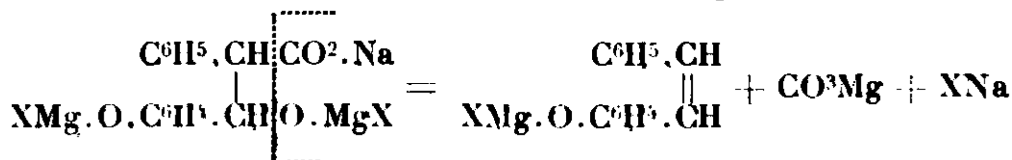
Des réactions secondaires ont été constatées avec l'iso-butanal, le *p*-hydroxybenzaldéhyde et la vanilline.

Avec l'isobutanal nous avons isolé en petites quantités un second acide qui paraît être isomère de l'acide principal. L'étude de ces acides sera probablement reprise plus tard.

Dans les synthèses avec les aldéhydes phénols — le *p*-hydroxybenzaldéhyde et la vanilline —, il faut employer deux molécules de réactif magnésien pour une molécule d'aldéhyde, puisque l'une d'elles est détruite par le groupement phénolique. Dans ces essais, en dehors des hydroxyacides cherchés, dont le rendement est de 15 à 25 0/0, il se fait avec des rendements d'environ 30 0/0, les stilbènes asymétriques correspondants : p-$HO.C^6H^4.CH=CH.C^6H^5$ et $\begin{matrix} (3)\ CH^3O \\ (4)\ HO \end{matrix}>C^6H^3.CH=CH.C^6H^5$.

La dégradation qui donne naissance à ces stilbènes est certainement due au groupe phénolique.

La réaction de formation probable des stilbènes peut être exprimée, par exemple pour le *p*-hydroxystilbène, par l'équation :



$$\begin{matrix} C^6H^5.CH\,|\,CO^2.Na \\ | \\ XMg.O.C^6H^4.CH\,|\,O.MgX \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^5.CH \\ \| \\ XMg.O.C^6H^4.CH \end{matrix} + CO^3Mg + XNa$$

En faveur de cette hypothèse, est le fait qu'un chauffage porlongé du mélange réactionnel augmente le rendement en stilbène aux dépens de l'acide. D'autre part, lors de l'hydrolyse, après acidulation, il se dégage du gaz carbonique qui provient de la décomposition du carbonate de magnésium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Mode opératoire. — *Le phénylacétate de sodium* est préparé d'après les indications données dans un travail précédent (1) ; avec

(1) D. IVANOFF et A. SPASSOF, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 49, p. 377.

cette différence que le sel est séché à 130° et finement pulvérisé. Pour la préparation du complexe, il est préférable d'opérer comme il suit : dans un ballon à fond rond, bien sec, on met 2/10 mol./g. de magnésium, un cristal d'iode, 5 à 10 cm³ d'éther anhydre et environ 1 cm³ d'*iso*-C^3H^7Cl. Après que la réaction s'est déclarée, on ajoute 1,15/10 mol./g. de phénylacétate de sodium et environ 150 cm³ d'éther et on fait tomber, goutte à goutte, 2/10 mol./g. d'*iso*-C^3H^7Cl, dissous dans environ 50 cm³ d'éther. Le propane sort par le sommet du réfrigérant ascendant. On chauffe pendant 1 h. environ, jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse; le chauffage est alors interrompu et on ajoute, goutte à goutte, une solution éthérée de 1,15/10 moi./g. d'aldéhyde, puis on chauffe de nouveau pendant 3 h. (2).

Après hydrolyse, on extrait, deux à trois fois, à l'éther et les acides sont séparés de cette solution avec une solution diluée de soude. La solution alcaline est acidulée avec un acide minéral et on extrait de nouveau à l'éther ; on sèche sur du sulfate de sodium et on chasse l'éther. L'acide brut obtenu est purifié par recristallisation dans un solvant approprié.

I. — *Synthèses avec des aldéhydes aliphatiques.*

1. *Le butanal* a donné le *phényl-2-hydroxy-3-hexanoïque* (ou *acide α-phényl-β-propyl-β-lactique*) : $CH^3.(CH^2)^2.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$.

Avec 1,15/10 mol./g. de chaque réactif on a obtenu 24,5 g. d'acide, soit un rendement de 77,5 0/0. L'acide a été purifié par recristallisation dans une solution hydroalcoolique. Il cristallise sous forme d'aiguilles incolores et fond à 155-156°. Cet acide est facilement soluble dans l'alcool et le benzène ; il est sublimable.

Analyse. — Subst., 0,1347 g. ; CO^2, 0,3394 g. ; H^2O, 0,0926 g. — Trouvé : C 0/0, 68,9; H 0/0, 7,72. — Calcule pour $C^{12}H^{16}O^3$ · C 0/0, 69,2; H 0/0, 7,76.

Poids moléculaire. — 0,2500 g. d'acide ont été neutralisés avec 11,86 cm³ HOK $n/10$. — P. M. trouvé : 210,8. — Calculé : 208.

2. L'*isobutanal* a donné le *méthyl-4-phényl-2-hydroxy-3-pentanoïque* ou, plutôt, un mélange de deux isomères A et B : $(CH^3)^2CH.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$.

Pour cette synthèse nous avons utilisé de l'isobutanal bouillant à 59-60° sous 714 mm..

Après acidification de la solution alcaline une bonne partie des acides restent insolubles, on les sépare par filtration. A partir de 1,15/10 mol./g. d'aldéhyde, nous avons obtenu 27 g. d'acides, soit un rendement de 77 0/0. Les acides bruts ont été purifiés dans de l'alcool à 80 0/0. Tout d'abord cristallise un acide A et des eaux-mères, on isole ensuite un acide B. La quantité de l'acide A est environ cinq fois celle de l'acide B. Ces acides, d'après leurs analyses et poids moléculaires, semblent être isomères. Tous les deux sont inactifs sur la lumière polarisée.

L'acide A cristallise sous forme de petits prismes incolores qui

(2) Il est bon de faire le chauffage en atmosphère de gaz inerte (hydrogène ou propane).

fondent à 139-140°. Il est facilement soluble dans l'alcool, plus difficilement dans l'éther; il est sublimable.

L'acide B donne des aiguilles incolores et fond à 171-172°. Il est aussi sublimable et plus facilement soluble dans l'alcool que l'acide précédent.

Analyse. — I. Subst., « A »: 0,1205 g.; CO^2, 0,3056 g.; H^2O, 0,0828 g. — Trouvé : C 0/0, 69,2; H 0/0, 7,7. — II. Subst., « B » 0,1169 g.; CO^2, 0,2961 g.; H^2O, 0,0800 g. — Trouvé : C 0/0, 69,1; H 0/0, 7,7. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O^3$: C 0/0, 69,2; H 0/0, 7,7.

Poids moléculaires. — 0,3401 g. de l'acide A ont été neutralisés avec 16,28 cm³ HOK $n/10$. — P. M. trouvé pour A : 209,2. — 0,1807 g. de l'acide B ont été neutralisés avec 8,69 cm³ HOK $n/10$. — P. M. trouvé pour B: 208,0. — P. M. calculé pour $C^{12}H^{16}O^3$: 208.

Nous poursuivons l'étude de cette isomérie.

3. Avec l'*œnanthal* nous avons obtenu le *phényl-2-hydroxy-3-nonanoïque* ou *acide α-phényl-β-hexyl-β-lactique*: $CH^3.(CH^2)^5.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$.

Nous nous sommes servis d'un œnanthal qui bouillait de 148 à 153° sous 715 mm. L'acide brut cristallise lentement et donne une masse onctueuse qui, par recristallisation dans du benzène, fournit 20,5 g. d'un acide qui fond vers 95°. La purification définitive a été effectuée dans de l'alcool. Cet acide forme de très petites aiguilles incolores qui fondent à 107-108°; il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Analyse. — Subst., 0,1517 g.; CO^2, 0,3995 g.; H^2O, 0,1194 g. — Trouvé : C 0/0, 71,8: H 0/0, 8,9. — Calculé pour $C^{15}H^{22}O^3$: C 0/0, 72,0; H 0/0, 8,8.

Poids moléculaire. — 0,5052 g. ont été neutralisés avec 20,12 cm³ HOK $n/10$. — P. M. trouvé : 251,1. — Calculé : 250.

4. L'*éthanal* et le complexe $o.Cl.C^6H^4.CH(MgX)CO^2MgCl$ ont donné l'*o-chlorophényl-2-hydroxy-3-butanoïque* ou *acide α-chlorophényl-β-méthyl-β-lactique*: $CH^3.CH(OH).CH(o.ClC^6H^4).CO^2H$.

A 1,5/10 mol./g. de complexe magnésien on ajoute 2/10 mol./g. d'éthanal monomère. La réaction est très vive et il se forme un précipité blanc. L'acide brut obtenu pèse 22 g., soit un rendement de 69 0/0; il est très pur et fond vers 120°. Le produit est purifié par dissolution hydroalcoolique de laquelle cristallisent des aiguilles incolores fondant à 129°. Il est facilement soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude.

Analyse (d'après Liebig). — Subst., 0,2304 g.; ClAg, 0,1573 g. — Trouvé : C 0/0, 16,89. — Calculé pour $C^{10}H^{11}O^3Cl$: Cl 0/0, 16,53.

Poids moléculaire. — 0,4312 g. de l'acide ont été neutralisés avec 20,10 cm³ HOK $n/10$. — P. M. trouvé : 214,5. — Calculé : 214,5.

II. — *Synthèses avec des aldéhydes aromatiques nucléaires.*

1. *Le benzaldéhyde* a donné le *diphényl-2.3-hydroxy-3-propanoïque* ou *acide α.β-diphényl-β-lactique*: $C^6H^5.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$.

L'acide a été obtenu avec un rendement de 60 0/0. Il a été recristallisé d'une solution hydroalcoolique et fond à 175°. Cet acide est peu soluble dans l'éther et l'alcool, à froid, et plus soluble dans l'alcool à chaud.

Analyse. — Subst., 0,1336 g.; CO^2, 0,3643 g.; H^2O, 0,0693 g. — Trouvé C 0/0, 74,3; H 0/0, 5,8. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^3$: C 0/0, 74,4; H 0/0, 5,8.

Poids moléculaire. — 0,4842 g. de l'acide ont été neutralisés avec 20,14 cm³ HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 240,3. — Calculé : 242.

Ether-sel éthylique. — 4 g. d'acide ont été éthérifiés avec 15 g. d'alcool absolu, en présence d'acide sulfurique. Après hydrolyse, à froid, on neutralise avec du bicarbonate de sodium, extrait à l'éther, etc. L'éther-sel obtenu pèse 3,1 g., le rendement est de 70 0/0. Il a été recristallisé dans de l'alcool et forme une poudre cristalline incolore qui fond à 78°,5-79°,5. Il est facilement soluble dans l'alcool et l'éther.

Analyse. — Subst., 0,1503 g.; CO^2, 0,4157 g.; H^2O, 0,0894 g. — Trouvé: C 0/0, 75,4; H 0/0, 6,7. — Calculé pour $C^{17}H^{18}O^3$: C 0/0, 75,6; H 0/0, 6.6.

2. *Le para-chlorobenzaldéhyde* a donné le *phényl-2-parachlorophényl-3-hydroxy-3-propanoïque* ou *acide α-phényl-β-parachlorophényl-β-lactique* : *p*-Cl.C^6H^4.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H.

A partir de 0,15 mol./g. d'aldéhyde on a obtenu 23 g. d'acide brut dont 3,8 g. d'acide phénylacétique, 3,2 g. d'acide *p*-chlorobenzoïque et 16 g. de l'acide cherché soit un rendement de 40 0/0. L'acide a été recristallisé, d'abord dans du benzène, puis d'une solution hydroalcoolique qui l'abandonne sous forme d'aiguilles incolores qui fondent à 138°-139°,5. Il est facilement soluble dans l'alcool et le benzène.

Analyse (d'après Liebig). — Subst., 0,1660 g.; ClAg, 0,0889 g. — Trouvé Cl 0/0, 13,25. — Calculé pour $C^{15}H^{13}O^3Cl$: 12,82.

Poids moléculaire. — 0,5532 g. de l'acide ont été neutralisés avec 19,88 cm³ HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 278,9. — Calculé : 276,6.

3. Avec l'*anisaldéhyde* nous avons obtenu le *phényl-2-méthoxyphényl-3-hydroxy-3-propanoique* ou *acide α-phényl-β-anisyl-β-lactique* : CH^3O.C^6H^4.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H.

A partir de 1,5/10 mol./g. de chaque réactif, nous avons obtenu 29,5 g. d'acide presque pur, soit avec un rendement de 95,8 0/0. L'acide brut a été purifié par recristallisation dans du benzène à chaud et donne de petits cristaux incolores qui fondent à 136°,5. Il est facilement soluble, à froid, dans l'alcool et l'éther et dans le benzène à chaud.

Analyse. — Subst., 0,1510 g.; CO^2, 0,3896 g.; H^2O, 0,0792 g. — Trouvé : C 0/0, 70,4; H 0/0, 5,9. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^4$: C 0/0, 70,6; H 0/0, 5,9.

Poids moléculaire. — 0,5440 g. de l'acide ont été neutralisés avec 19,7 cm³ HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 276. — Calculé : 272.

4. *Le pipéronal* a donné le *phényl-2-pipéronyl-3-hydroxy-3-propanoïque* ou *acide α-phényl-β-pipéronyl-β-lactique* :



$$(3,4)CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$$

A partir de 1,5/10 mol./g. nous avons isolé seulement 6,5 g. de l'acide attendu, soit avec un rendement de 23 0/0. Les produits secondaires de la réaction sont l'acide phénylacétique et le pipéronal qui n'ont pas réagi. L'acide a été purifié par dissolution hydroalcoolique, à 70 0/0, et il fond à 166-167°. Il est facilement soluble dans l'alcool et plus difficilement dans l'éther.

Analyse. — Subst., 0,1500 g.; CO^2, 0,3690 g.; H^2O, 0,0671 g. — Trouvé : C 0/0, 67,1; H 0/0, 5,0 — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^5$: C 0/0, 67,1; H 0/0, 4,9.

Poids moléculaire. — 0,3009 g. de l'acide ont été neutralisés avec 10,38 cm³ HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 289. — Calculé : 286.

5. *Le para-hydroxybenzaldéhyde* a donné le *phényl-2-para-hydroxyphényl-3-hydroxy-3-propanoïque* ou *acide α-phényl-β-(para-hydroxyphényl)-β-lactique* : *p*-HO.C^6H^4.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H et le *para-hydroxystilbène*, *p*-HO.C^6H^4.CH=CH.C^6H^5.

A un excès du complexe magnésien (1,5/10 mol./g.) on ajoute, goutte à goutte, une solution éthérée de 0,5/10 mol./g. de *p*-hydroxybenzaldéhyde. Après un chauffage de 4 heures, le mélange est hydrolysé. Ici, il est inutile de pratiquer une extraction alcaline, car tous les produits (acides et phénols) sont solubles dans l'alcali. Après élimination partielle du solvant, l'acide attendu cristallise; on le filtre. Il y en a 2 g., soit un rendement de 15,5 0/0. L'expérience montre qu'il n'en reste pas en solution.

L'*acide* a été purifié par recristallisation en milieu hydroalcoolique, dans lequel il se dépose en petits cristaux incolores qui fondent à 172°, avec décomposition.

Poids moléculaire. — 0,3550 g. de l'acide ont été neutralisés avec 13,95 cm³ HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 254,5. — Calculé : 258.

Pour isoler l'*hydroxystilbène*, on chasse totalement l'éther du filtrat et on extrait de la masse cristalline l'acide phénylacétique au moyen d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium. L'hydroxystilbène est séparé par filtration, son poids est de 2,9 g., soit un rendement de 29,6 0/0. Purifié par recristallisation en solution hydroalcoolique, il fond à 189° (3).

6. Avec la *vanilline* nous avons préparé le *phényl-2-[hydroxy-4'-méthoxy-3'-phényl]-3-hydroxy-3-propanoïque* ou *acide α-phényl-β-vanillyl-β-lactique* : $\begin{matrix}(4) & HO \\ (3) & CH^3O\end{matrix}\!>C^6H^3.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$, et *as-(méta-méthoxy-para-hydroxy)-stilbène* $\begin{matrix}(4) & HO \\ (3) & CH^3O\end{matrix}\!>C^6H^3.CH{=}CH.C^6H^5$.

A 1/10 mol./g. de complexe magnésien on ajoute, en solution éthérée, 0,05 mol./g. de vanilline. La réaction est tout à fait analogue à la précédente. Après un chauffage de 3 heures, le mélange est hydrolysé et extrait à l'éther. La solution éthérée est bien concentrée et l'acide principal cristallise le premier. Il est séparé par filtration; il y en a 3,2 g., soit un rendement de 22 0/0. L'acide est purifié par cristallisation en solution hydroalcoolique et donne des cristaux granuleux : recristallisé dans de l'eau chaude il prend la forme d'aiguilles incolores. Cet acide est difficilement soluble dans l'alcool et l'eau, à froid, et plus facilement, à chaud. Il fond à 195°, avec décomposition et sur le bloc Maquenne, vers 220°.

Analyse. — Subst., 0,1203 g.; CO^2, 0,2933 g.; H^2O, 0,0602 g. — Trouvé : C 0/0, 66,5; H 0/0, 5,5 0/0. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^5$: C 0/0, 66,7; H 0/0, 5,5.

Poids moléculaire. — 0,2224 g. de l'acide ont été neutralisés avec 7,9 cm³ HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 281,5. — Calculé : 288.

Le stilbène correspondant est isolé des eaux-mères et purifié par

(3) Zincke et Geibel, *Ann. Chem.*, 1906, t. 349, p. 112.

recristallisation dans de l'alcool, à chaud. Il cristallise sous forme de lamelles incolores brillantes qui fondent à 132-133°.

Analyse. — Subst., 0,1525 g.; CO^2, 0,4440 g.; H^2O, 0,0847 g. — Trouvé : C 0/0, 79,4 ; H 0/0, 6,2. — Calculé pour $C^{18}H^{16}O^2$: C 0/0, 79,7 ; H 0/0, 6,2.

III. — *Aldéhydes arylaliphatiques et hétérocycliques.*

1. L'*aldéhyde cinnamique* a donné le *diphényl-2.5-hydroxy-3-pentène-4-oïque* ou *acide α-phényl-β-styryl-β-lactique* : $C^6H^5.CH{=}CH.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$.

Cet acide s'obtient avec un rendement de 75 0/0. Il est purifié par cristallisation dans du benzène et finalement dans de l'alcool, à chaud. L'acide fond à 136-137°; il est facilement soluble dans le benzène, l'alcool et l'éther.

Analyse — Subst., 0,1506 g.; CO^2, 0,4193 g.; H^2O, 0,0802 g. — Trouvé : C 0/0, 75,9; H 0/0, 6,0. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^3$: C 0/0, 76,1; H 0/0, 6,0.
Poids moléculaire. — 0,5360 g. de l'acide ont été neutralisés avec 20,0 cm³ HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 268,0. — Calculé : 268.

2. *Le furfural* a donné le *phényl-2-furyl-3-hydroxy-3-propanoïque* ou *acide α-phényl-β-furyl-β-lactique* : $C^4H^3O.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$.

A partir de 1,5/10 mol./g. d'aldéhyde on a obtenu 23 g. d'acide qui ont été purifiés par recristallisation dans de l'eau chaude. La solution aqueuse est filtrée, à chaud, sur un filtre mouillé qui retient les produits huileux. La purification peut se faire aussi bien par recristallisation dans le benzène. L'acide cristallise sous forme d'aiguilles jaunâtres qui fondent, avec décomposition, vers 175°. Il est très facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, etc. Il est aussi soluble dans l'eau chaude, avec décomposition partielle.

Analyse. — Subst., 0,1503 g.; CO^2, 0,3710 g.; H^2O, 0,0703 g. — Trouvé : C 0/0, 67,3; H 0/0, 5,2. — Calculé pour $C^{13}H^{12}O^4$: C 0/0, 67,2; H 0/0, 5,2.
Poids moléculaire. — 0,4640 g. de l'acide ont été neutralisés par 19,8 cm³ HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 234. — Calculé : 232.

(Institut chimique de l'Université de Sofia.)

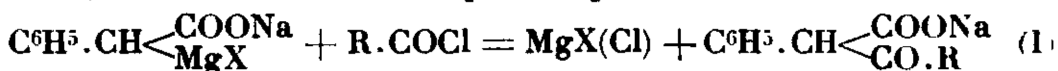
N° 135. — Synthèses au moyen du phényl-magnésyle-acétate de sodium. (II) Méthode de préparation de cétones mixtes benzylées et d'acides β-hydroxyglutariques trisubstitués symétriques; par MM. D. IVANOFF et N. J. NICOLOFF.

(5.9.1932.)

Les chlorures d'acides et le complexe $C^6H^5.CH(MgX).CO^2Na$ donnent, d'une part, des cétones benzylées mixtes avec des rendements de 50 à 75 0/0 et, d'autre part, des acides β-hydroxyglutariques trisubstitués symétriques avec des rendements de 10 à 25 0/0.

Le chlorure de cinnamoyle, outre la cétone correspondante, donne par une addition en 1-4, sur le système de doubles liaisons conjuguées, un acide δ-cétonique substitué.

D'après ce que nous avons déjà vu (1), la réaction entre $C^6H^5CH(MgX).COONa$ et les chlorures d'acides devait être aussi très intéressante à étudier. Dans une première phase, elle s'effectuera, vraisemblablement d'après l'équation :



$$C^6H^5.CH\left<{}^{COONa}_{MgX}\right. + R.COCl = MgX(Cl) + C^6H^5.CH\left<{}^{COONa}_{CO.R}\right. \quad (I)$$

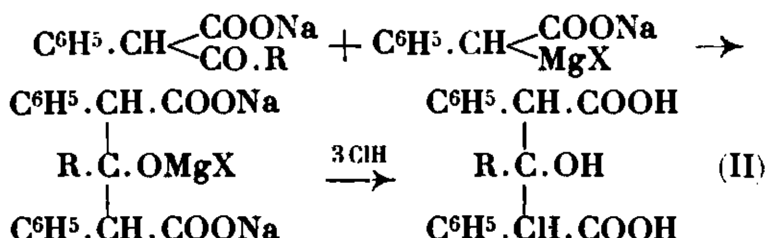
Après hydrolyse, l'acide β-cétonique obtenu perd du gaz carbonique et il se forme une cétone mixte benzylée :



$$C^6H^5.CH\left<{}^{COOH}_{CO.R}\right. = C^6H^5.CH^2.CO.R + CO^2 \quad (Ia)$$

L'hydrolyse du corps (I) se fait aussi sans acide minéral et on obtient alors la cétone et du bicarbonate de sodium.

Dans une seconde phase, le corps (I) réagit avec une deuxième molécule du complexe magnésien, d'après le schéma :



$$C^6H^5.CH\left<{}^{COONa}_{CO.R}\right. + C^6H^5.CH\left<{}^{COONa}_{MgX}\right. \rightarrow$$

$$\begin{array}{c} C^6H^5.CH.COONa \\ | \\ R.C.OMgX \\ | \\ C^6H^5.CH.COONa \end{array} \xrightarrow{3\,ClH} \begin{array}{c} C^6H^5.CH.COOH \\ | \\ R.C.OH \\ | \\ C^6H^5.CH.COOH \end{array} \quad (II)$$

Finalement, on obtient un acide β-hydroxyglutarique trisubstitué symétrique.

La réaction se passe, en grande partie, d'après l'équation (I) et le rendement en cétone varie de 50 à 75 0/0, tandis que les acides glutariques se forment avec des rendements de 10 à 25 0/0 (2). La quantité de diacide ne change pas sensiblement si l'on prend deux molécules du complexe au lieu d'une, ou si l'on ajoute ce dernier au chlorure d'acide. Tous les acides obtenus étaient inconnus jusqu'à présent.

Cette réaction peut donc être utilisée comme une méthode de préparation de cétones benzylées, dont l'obtention, par les méthodes déjà proposées, est assez compliquée. D'une part, eu effet, on obtient toujours un mélange de plusieurs cétones et d'autre part, leur pureté n'est pas suffisante. Par contre, la nouvelle méthode ne donne qu'une seule cétone, et très pure. Le rendement des cétones peut être encore augmenté si l'on soumet les acides glutariques à une décomposition thermique ou alcaline (3).

Une exception au processus indiqué est présentée par le chlorure de cinnamoyle. Avec ce chlorure, il se fait bien la cétone correspondante avec un bon rendement, mais pas l'acide glutarique correspondant. On obtient, en réalité, l'acide δ-cétonique :

(1) Voir *Bull.* 1932, t. 51, p. 1325.

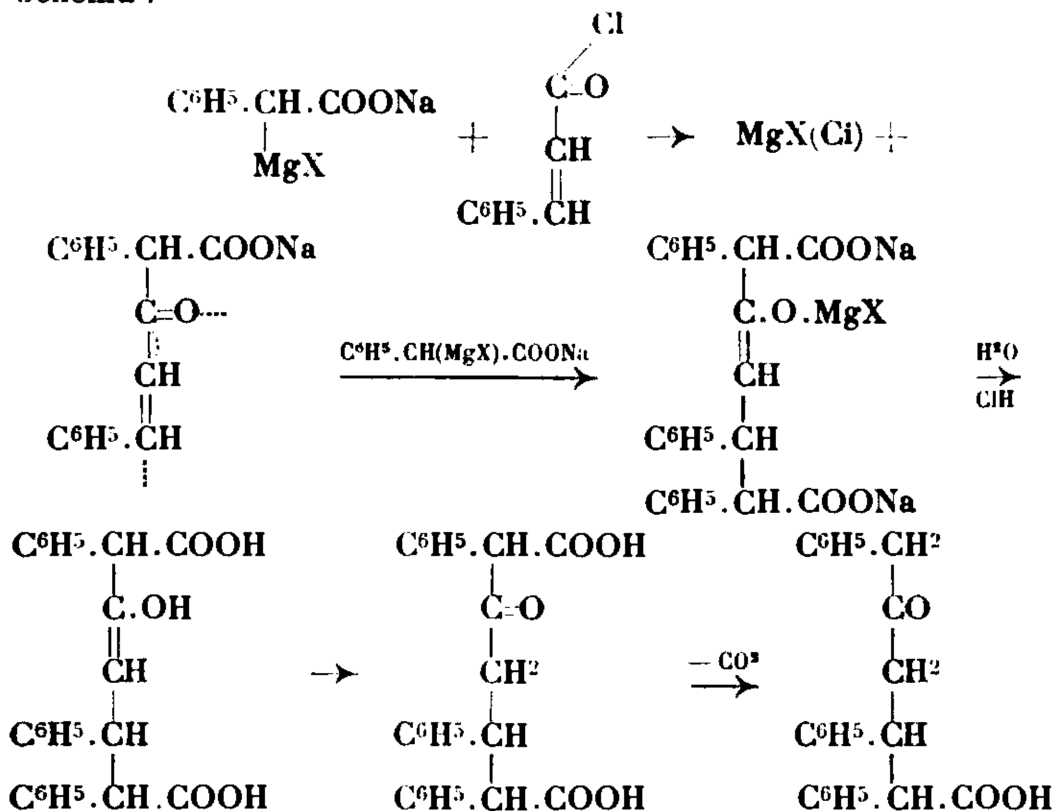
(2) Les rendements sont calculés d'après les équations de formation, c'est-à-dire, pour la cétone, par rapport au chlorure d'acide, et pour l'acide, par rapport au complexe.

(3) Pour la synthèse des cétones il vaut mieux employer le réactif $C^6H^5.CH(MgX).CO^2Na$, comme nous l'avons fait, plutôt que $C^6H^5.CH(MgX).CO^2MgCl$, car ce dernier complexe est toujours accompagné de dibenzyle qui restera avec la cétone.



$C^6H^5.CH^2.CO.CH(C^6H^5).CH(C^6H^5).COOH.$

La formation de cet acide peut s'expliquer par une addition du complexe sur un système de doubles liaisons conjuguées d'un composé intermédiaire. Alors la réaction s'effectuera d'après le schéma :



Dans la synthèse précédente, en dehors de la cétone et de l'acide, il se forme un autre corps neutre de couleur jaune que nous n'avons pas étudié.

Nous avons travaillé avec les chlorures d'acides suivants (4) : $CH^3.CO.Cl$, $(CH^3)^2).CH.CO.Cl$, $(CH^3)^2.CH.CH^2.COCl$, $C^6H^5.CO.Cl$, p-$Br.C^6H^4.CO.Cl$, $C^6H^5.CH^2.CO.Cl$, $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.Cl$ et $C^6H^5.CH{=}CH.CO.Cl$.

Partie expérimentale

Mode opératoire. — Le complexe $C^6H^5.CH(MgX)COONa$ est préparé d'après les indications de la note précédente. On ajoute goutte à goutte la solution éthérée du chlorure d'acide au complexe magnésien. Il se produit une vive réaction et il se forme un précipité blanc ou jaunâtre. On chauffe pendant trois heures, au réfrigérant ascendant. L'hydrolyse du mélange réactionnel n'est pas vive et peut se faire avec de l'eau courante. Puis on ajoute de l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué; il se dégage du gaz carbonique.

(4) Les chlorures d'acides, dont nous avons fait usage, ont été préparés en milieu chloroformique par la réaction suivante : $3R.COONa + Cl^5P = 3R.CO.Cl + 2ClNa + PO^3Na$. Après élimination du solvant, le chlorure d'acide est distillé sous pression réduite. La méthode est très commode et les rendements sont de 80 à 90 0/0.

On extrait, deux à trois fois à l'éther et les acides sont séparés de la solution éthérée avec une solution de soude diluée. La solution éthérée, contenant la cétone, est séchée, puis on chasse l'éther à froid et la cétone est pesée. Elle est identifiée par son point de fusion ou d'ébullition, son oxime ou sa semicarbazone.

La solution alcaline est acidulée avec un acide minéral et l'acide hydroxyglutarique substitué, peu soluble dans l'eau et l'éther, précipite et il est filtré. Le reste de l'acide est isolé avec les acides secondaires par extraction éthérée. L'acide brut est traité à l'ébullition par du benzène, au réfrigérant ascendant. L'acide hydroxyglutarique reste indissous et on le filtre; sa purification définitive, assez laborieuse, se fait par recristallisation dans l'alcool à chaud. Tous ces acides se décomposent vers leur température de fusion.

I. — *Synthèses au moyen de chlorures d'acides aliphatiques.*

1° *Le chlorure d'acétyle* a donné la *phényl-1-propanone* : $C^6H^5.CH^2CO.CH^3$ et le *méthyl-3-diphényl-2.4-hydroxy-3-pentanedioïque* : $CH^3.C(OH) : [CH(C^6H^5).CO^2H]^2$.

Nous avons fait trois essais, en changeant les proportions des deux réactifs. Avec 0,1 mol./g. de complexe magnésien et 0,05 mol./g. de chlorure d'acétyle, la cétone a été obtenue avec un rendement de 54 0/0 et l'acide, avec 25 0/0. Avec 0,1 mol./g. de complexe et 0,075 mol./g. de chlorure d'acide le rendement de la cétone a été de 48 0/0 et celui de l'acide, de 19,8 0/0. Avec 0,1 mol./g. de complexe et 0,1 mol./g. de chlorure, les rendements de la cétone et de l'acide ont été respectivement de 42 0/0 et 23 0/0. L'*acide* est purifié par recristallisation dans l'alcool, à chaud ; il donne des cristaux en forme de lamelles rhombiques qui fondent vers 204°, avec décomposition. Il est difficilement soluble dans l'alcool, à chaud, et presque insoluble dans le benzène et l'eau.

Analyse. — Subst., 0,1674 g. ; CO^2, 0,4208 g. ; H^2O, 0,0868 g. — Trouvé : C 0/0, 68,6 ; H 0/0, 5,8. — Calculé pour $C^{18}H^{18}O^5$: C 0/0 68,8 ; H 0/0, 5,7.

Poids moléculaire — 0,3440 g. ont été neutralisés avec 21,80 cm^3 HOK $n/10$. — P. M. trouvé : 315,6. — Calculé : 314.

2° *Le chlorure d'isobutyryle* a donné la *méthyl-3-phényl-1-butanone-2* (ou *benzylisopropylcétone*) : $C^6H^5.CH^2.CO\ CH(CH^3)^2$, et *l'isopropyl-3-diphényl-2.4-hydroxy-3-pentanedioïque*, $(CH^3)^2CH.C(OH) : [CH(C^6H^5).CO^2H]^2$.

A partir de 0,2 mol./g. de complexe magnésien et 0,1 mol./g. de chlorure d'acide, le rendement de la cétone a été de 10,7 g. ou 66 0/0, et celui de l'acide de 5 g. ou 14,6 0/0.

L'acide cristallise dans l'alcool, à chaud, sous forme de petits cristaux qui fondent, avec décomposition, vers 174°. Il est presque insoluble dans le benzène.

Analyse. — Subst., 0,1320 g. ; CO^2, 0,3393 g. ; H^2O, 0,0768 g. — Trouvé : C 0/0, 70,1 ; H 0/0, 6.5. — Calculé pour $C^{20}C^{22}O^5$: C 0/0, 70,2 ; H 0/0, 6,4.

Poids moléculaire. — 0,5001 g. ont été neutralisés avec 29,26 cm^3 HOK $n/10$. P. M. trouvé 341,8. — Calculé : 342.

3° *Le chlorure d'iso-valéryle* a donné la *méthyl-4-phényl-1-pentanone-2* (ou *benzylisobutylcétone*) : $C^6H^5.CH^2.CO.CH^2.CH.(CH^3)^2$

et l'*isobutyl-3-diphényl-2.4-hydroxy-3-pentanedioïque* $(CH^3)^2CH.CH^2.C(OH):[CH(C^6H^5).CO^2H]^2$.

Avec 0,2 mol./g. de complexe magnésien et 0,1 mol./g. de chlorure d'acide, le rendement de la cétone a été de 11,6 g., soit 66 0/0, et celui de l'acide, de 2,5 g., soit 7 0/0 ; tandis qu'avec 0,1 mol./g. de complexe et 0,1 mol/g. de chlorure, les rendements ont été respectivement de 48 0/0 (8,5 g.) et de 6 0/0 (1,2 g.).

Nous n'avons pas réussi à obtenir la semicarbazone de cette cétone (5), alors nous l'avons identifiée par son point d'ébullition, analyse et réfraction moléculaire.

L'acide a été purifié comme les acides précédents. Il fond vers 170° avec décomposition.

Analyse. — Subst., 0,1214 g.; CO^2, 0,3137 g.; H^2O, 0,0737 g. — Trouvé : C 0/0, 70,5 ; H 0/0, 6,8. — Calculé pour $C^{21}H^{24}O^5$: C 0/0, 70,8; H 0/0, 6,7.

Poids moléculaire. — 0,1100 g. ont été neutralisés avec 6,22 cm³ HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 353 — Calculé. — 356.

II. *Synthèses au moyen de chlorures d'acides aromatiques.*

1° *Le chlorure de benzoyle* a donné la *phénylbenzylcétone* (ou *désoxybenzoïne*) : $C^6H^5CH^2.CO.C^6H^5$, et le *triphényl-2.3.4-hydroxy-3-pentanedioïque* : $C^6H^5.C(OH):[CH(C^6H^5).CO^2H]^2$.

Avec 0,2 mol./g. de complexe magnésien et 0,1 mol./g. de chlorure de benzoyle, le rendement de la cétone est de 75 0/0 et celui de l'acide de 16 0/0 ; 0,1 mol./g. de complexe, avec 0,1 mol./g. de chlorure ont donné 9,4 g. de cétone, soit 48 0/0, et 2,5 g. d'acide, soit 17 0/0 de la théorie. Un autre essai. avec 0,1 mol./g. de complexe et 0,075 mol./g. de chlorure, a donné 9,5 g. de cétone, soit un rendement de 60 0/0 et 3,4 g. d'acide, soit 18 0/0.

La purification de l'acide est très difficile. Son unique solvant est l'alcool à chaud mais cette dissolution est accompagnée d'une décomposition partielle. L'acide purifié est un corps blanc cristallin qui fond, avec décomposition, vers 175°.

Analyse. — Subst., 0,1502 g. ; CO^2, 0,3996 g.; H^2O, 0,0744 g. — Trouvé C 0/0, 72,6; H 0/0, 5,5. — Calculé pour $C^{23}H^{20}O^5$: C 0/0, 73,4; H 0/0, 5,3.

Poids moléculaire. — 0,5252 g. ont été neutralisés avec 25,42 cm³ HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 397,5. — Calculé : 376.

2° *Le chlorure de parabromobenzoyle* a donné la *parabromophényl-benzylcétone* : p-$BrC^6H^4.CO.CH^2.C^6H^5$ et le *diphényl-2.4-parabromophényl-3-hydroxy-3-pentanedioïque* : p-$BrC^6H^4.C(OH):[CH(C^6H^5).CO^2H]^2$.

A partir de 0,2 mol./g. de complexe et 0,1 mol./g. de chlorure nous avons isolé 16 g. de cétone, soit un rendement de 58 0/0, et 6,2 g. d'acide, soit 14 0/0.

L'acide est facilement soluble dans l'alcool, dans lequel il cristallise sous forme de cristaux pulvérulents incolores, qui fondent, avec décomposition, vers 175-177°.

Analyse. — Subst., 0,1170 g.; BrAg, 0,0477 g. (d'après Carius). — Trouvé : Br 0/0, 17,35. — Calculé pour $C^{23}H^{19}O^5Br$: Br 0/0, 17,57.

(5) Senderens, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1338, ou *Ann. chim. phys.* [8] 1913 t. 28, p. 322.

Poids moléculaire. — 0,5571 g. ont été neutralisés avec 24,4 cm³ de HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 464. — Calculé : 455.

III. *Synthèses au moyen de chlorures d'acides arylaliphatiques.*

1° *Le chlorure de phénylacétyle* a donné la *diphényl-1.3-propanone* (ou *dibenzylcétone*) : $C^6H^5.CH^2.CO.CH^2.C^6H^5$ et le *diphényl-2.4-benzyl-3-hydroxy-3-pentanedioïque* : $C^6H^5.CH^2.C(OH) : [CH(C^6H^5).CO^2H]^2$.

Avec 0,1 mol./g. de complexe magnésien et la même quantité de chlorure d'acide, nous avons obtenu 16 g. de cétone, soit 77 0/0, et 4,2 g. d'acide, soit 22 0/0 du rendement théorique.

L'oxime de la cétone fond à 122°,4-123°,6 (6).

L'acide, purifié dans l'alcool, à chaud, est sous forme de petits cristaux qui fondent, avec décomposition, vers 187°. Il est difficilement soluble dans l'alcool et l'éther, et presque insoluble dans le benzène.

Analyse. — Subst., 0,1327 g.; CO^2, 0,3562 g.; H^2O, 0,0736 g. — Trouvé : C 0/0, 73,2; H 0/0, 5,7. — Calculé pour $C^{24}H^{22}O^5$: C 0/0, 73,8; H 0/0, 5,6.

Poids moléculaire. — 0,3931 g. ont été neutralisés avec 19,6 cm³ de HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 401. — Calculé : 390.

2° *Le chlorure de phénylpropanoyle* a donné la *diphényl-1.4-butanone-2* : $C^6H^5.CH^2.CO.CH^2.CH^2.C^6H^5$ et le *diphényl-2.4-[phénéthyl]-3-hydroxy-3-pentanediolque* : $C^6H^5.CH^2CH^2.C(OH) : [CH(C^6H^5).CO^2H]^2$.

0,2 mol./g. de complexe et 0,1 mol./g. de chlorure ont donné 17 g. de cétone, soit un rendement de 76 0/0, et 6,2 g. d'acide, soit 15 0/0.

La cétone a été distillée et refroidie à — 10°; elle a cristallisé sous forme d'aiguilles qui, après purification dans l'alcool, fondent à 43°,5-44°. Son *oxime* fond à 120°. Cette cétone a été décrite, jusqu'à présent, comme liquide (7).

Analyse. — Subst., 0,1407 g.; CO^2, 0,4388 g.; H^2O, 0,901 g. — Trouvé : C 0/0, 85,4; H 0/0, 7,2. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O$: C 0/0, 85,7; H 0/0, 7,1.

L'acide, purifié comme les acides précédents, fond vers 187°, avec décomposition.

Analyse. — Subst., 0,1501 g.; CO^2, 0,4069 g.; H^2O, 0,0813 g. — Trouvé : C 0/0, 73,9; H 0/0, 6,1. — Calculé pour $C^{25}H^{24}O^5$: C 0/0, 74,3; H 0/0, 5,9.

Poids moléculaire. — 0,4009 g. ont été neutralisés avec 19,65 cm³ de HOK *n*/10. — P. M. trouvé : 408,1. — Calculé 404.

3° *Le chlorure de cinnamoyle* a donné la *diphényl-1.4-butène-1-one-3* (ou *benzylstyrylcétone*) : $C^6H^5.CH^2.CO.CH{=}CH.C^6H^5$ et l'acide *triphényl-2.3.6-hexanone-5-oïque* : $C^6H^5.CH^2.CO.CH^2CH(C^6H^5).CH(C^6H^5).CO^2H$.

Quand on mélange 0,2 mol./g. de complexe avec 0,1 mol./g. de chlorure, il se produit une réaction vive et il se forme un précipité

(6) Ce point de fusion correspond à peu près à celui trouvé par GOLDSCHMIDT et KRCZMAR, *Monatsh.*, 1901, t. **22**, p. 664, et non pas avec ceux indiqués par SENDERENS, *Ann. chim. phys.* (8), 1913, t. **28**, p. 316; et par RATTNER, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 1316.

(7) SPIEGEL, *Ann. Chem.*, 1883, t. **219**, p. 34; GOLDSCHMIDT et KRCZMAR, *Monatsh.*, 1901, t. **22**, p. 666.

jaune. Après hydrolyse, la majeure partie du corps neutre, jaune, reste insoluble dans l'éther; on le filtre. Le reste de ce corps se trouve avec la cétone.

Cette dernière est purifiée par recristallisation dans l'alcool, solvant dans lequel le corps jaune est insoluble. *La cétone* pure fond à 72°,5-73° (8).

L'acide δ-cétonique a été purifié par dissolution dans un mélange hydroalcoolique qui l'abandonne en petits cristaux incolores fondant à 184-185°. Cet acide est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Analyse. — Subst., 0,1269 g.; CO^2, 0,3712 g.; H^2O, 0,0709 g. — Trouvé : C 0/0, 79,8 ; H 0/0, 6,3. — Calculé pour $C^{24}H^{22}O^3$: C 0/0, 80,4 ; H 0/0, 6,2.

Poids moléculaire. — 0,2381 g. ont été neutralisés avec 6,63 cm^3 de HOK *n*/10 — P. M. trouvé : 359,1. — Calculé : 358.

(Institut Chimique de l'Université de Sofia.)

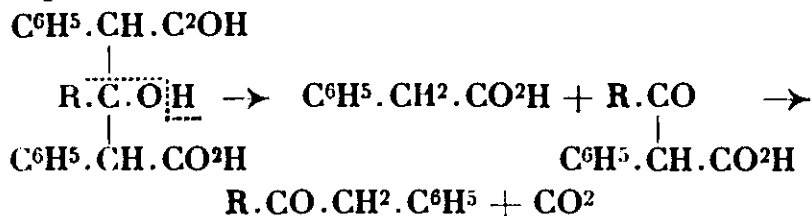
N° 136. — Dédoublement thermique et alcalin des acides β-hydroxyglutariques trisubstituée symétriques; par M. M. D. IVANOFF et N. I. NICOLOFF.

(5.9.1932.)

Les acides β-hydroxyglutariques trisubstitués symétriques, que nous avons préparés, se décomposent quantitativement avant de fondre, en gaz carbonique, acide phénylacétique et cétone mixte.

La même décomposition se produit en chauffant ces acides avec une solution aqueuse de potasse caustique.

Dans un travail précédent (1), nous avons vu que les acides β-hydroxyglutariques trisubstitués symétriques fondent avec décomposition, accompagnée d'un dégagement gazeux. Parmi les produits de la décomposition on trouve du gaz carbonique, de l'acide phénylacétique et une cétone benzylée mixte. Ce dédoublement est quantitatif et se fait d'après le schéma :

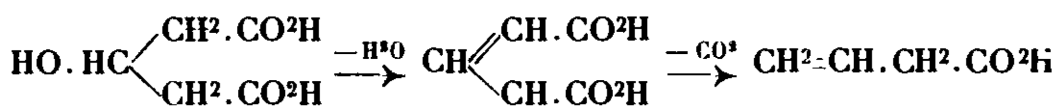


Ces acides se comportent d'une façon différente de l'acide β-hydroxyglutarique, lequel, soumis au chauffage, se déshydrate et donne de l'acide glutaconique qui, chauffé lui-même davantage, se dédouble en gaz carbonique et acide vinylacétique (2), d'après le schéma :

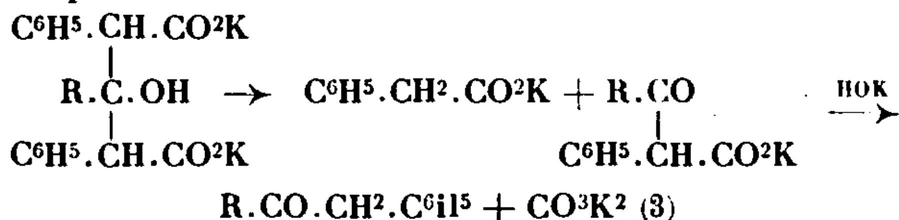
(8) D'après GOLDSCHMIDT et KNÖPFER, elle fond à 71°, *Monatsh.*, 1897, t. 18, p. 437; 1898, t. 19, p. 406; voir aussi GOLDSCHMIDT et KRCZMAR *loc. cit.*

(1) D. IVANOFF et N. J. NICOLOFF, *Bull.* 1932, t. 51, p. 1331.

(2) FICHTER et KRAFT, *D. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 2799.



D'autre part, nous avons constaté que si l'on chauffe les dits acides avec une solution de potasse ou de soude caustiques, ils subissent quantitativement le même dédoublement qui peut être exprimé par le schéma :



R.CO.CH².C⁶H⁵ + CO³K² (3)

tandis que Fichter et Dreyfus (4) ont montré que dans les mêmes conditions l'acide β-hydroxyglutarique se déshydrate et donne l'acide glutaconique.

La différence de comportement des acides glutariques substitués et de l'acide non substitué est certainement due aux trois substituants et surtout aux deux radicaux phényliques. Ainsi, les acides dont le radical, R, est aliphatique se dédoublent plus difficilement que ceux dans lesquels ce radical est arylique. Et même, les acides dans lesquels $R = C^6H^5$, ou p-$Br.C^6H^4$- se décomposent déjà en milieu légèrement alcalin ou neutre.

Les décompositions thermiques, ou alcalines des acides β-hydroxyglutariques trisubstitués peuvent donc être utilisées comme méthodes de démonstration de leur constitution. Nous avons élaboré ces deux méthodes qui donnent des résultats satisfaisants, surtout la méthode thermique. Dans la méthode alcaline, le gaz carbonique est dosé sous forme de carbonate de baryum. On a souvent pour ce dernier des résultats trop bas, dus à sa solubilité dans l'eau et l'alcali. On sait, en effet, qu'en milieu fortement alcalin, ce qui, d'ailleurs, n'est pas le cas dans notre méthode, on observe l'équilibre :



$$CO^3Ba + 2\,HOK \rightleftarrows (HO)^2Ba + CO^3K^2.$$

Ces méthodes ont été étudiées quantitativement sur quelques acides seulement, et, surtout, pour le gaz carbonique et l'acide phénylacétique. Quant à la cétone, elle a été presque toujours constatée qualitativement, ou dosée par différence.

Partie expérimentale.

Dédoublement thermique. Mode opératoire.

Pour cette décomposition, nous nous sommes servis de l'appareil et de la technique donnés par l'un de nous et A. Spassoff (5) pour

(3) Cette réaction, de même que la première, peut être utilisée pour augmenter le rendement de la cétone (voir le mémoire précédent).

(4) Fichter et Dreyfus, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 1452.

(5) D. Ivanoff et A. Spassoff, *Bull.* (4), 1931, t. **49**, p. 19.

le dédoublement des acides maloniques. On opère, environ, sur 1 g. d'acide. Après que le gaz carbonique est chassé, le réfrigérant et le ballon sont lavés à l'éther et dans la solution obtenue, on titre l'acide phénylacétique, en présence de phénolphtaléine avec de la potasse $n/10$. Puis la cétone est extraite à l'éther, et, après séchage et élimination complète du solvant, elle est dosée gravimétriquement.

Dédoublement alcalin. Mode opératoire.

La potasse employée pour cette décomposition doit être exempte de carbonate. A cette fin une solution aqueuse de potasse, à 25 0/0, est additionné, à chaud, d'un petit excès d'une solution de chlorure de baryum. Après une heure de repos, on filtre rapidement le carbonate de baryum sur un creuset de Schott, à fond poreux. Le filtrat est conservé dans un flacon bien bouché et on l'utilise au besoin.

On pèse exactement, dans une fiole d'Erlenmeyer en verre d'Iéna, de 100 à 150 cm³ de capacité, environ 1 g. d'acide, puis on ajoute environ 25 cm³ de la solution potassique précédente et un grain de pierre ponce préalablement pesée, et on chauffe au réfrigérant ascendant. Le début de la décomposition est marqué par l'apparition d'un trouble. Au bout de 1 h. 1/2 à 2 heures de chauffage, on dilue le mélange avec 20 à 30 cm³ d'eau distillée et on ajoute, à chaud, 1 g. de chlorure de baryum, dissous dans 10 cm³ d'eau. Il apparaît, aussitôt, un précipité de carbonate de baryum. Quand le mélange est refroidi, on introduit par le sommet du réfrigérant 15 à 20 cm³ d'éther qui dissout la cétone. Le carbonate est alors filtré sur un creuset du Schott taré, et lavé à l'eau et à l'éther jusqu'à réaction neutre du filtrat. Le creuset est séché à 120° et pesé. La différence de poids donne la quantité de carbonate et, par suite, celle de gaz carbonique.

Le filtrat contient l'acide phénylacétique sous forme de sel et la cétone. Cette dernière est extraite trois fois à l'éther. La solution éthérée est lavée avec 5 cm³ d'eau, afin de récupérer le sel qu'elle contient; on sèche et on distille l'éther dans un ballon taré. Les dernières traces d'éther sont chassées, sous pression réduite, en branchant le ballon à une trompe à vide et l'on pèse.

La solution alcaline est acidulée avec de l'acide chlorhydrique et extraite à l'éther. La solution éthérée est lavée avec 5 à 10 cm³ d'eau, séchée sur du sulfate du sodium anhydre et, après élimination de l'éther, l'acide phénylacétique est dosé en milieu alcoolique par alcalimétrie.

Il peut arriver que la cétone soit solide et peu soluble dans l'éther; alors le réfrigérant est rincé à l'eau et la cétone filtrée avec le carbonate de baryum. Le précipité est lavé à l'eau et le filtrat ne contient que l'acide phénylacétique à l'état de sel.

La cétone est éliminée par lavage du précipité avec de l'alcool chaud.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux ci-dessous.

Décomposition thermique.

Acide		CO^3Ba		$C^6H^5.CH^2.CO^2H$		Cétone	
Formule	g.	g.	0/0	g.	0/0	g.	0/0
$C^6H^5.C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH(C^6H^5).CO^2H\\CH(C^6H^5).CO^2H\end{matrix}\right.$	0,8781	0,0985	95,9	0,2992	94,2	0,4502	98,4
$C^6H^5.CH^2.C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH(C^6H^5).CO^2H\\CH(C^6H^5).CO^2H\end{matrix}\right.$	0,5978	0,0670	94,4	0,2087	100	—	—
$C^6H^5.CH^2.CH^2.C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH(C^6H^5).CO^2H\\CH(C^6H^5).CO^2H\end{matrix}\right.$.	0,3917	0,0408	96,0	0,1250	94,6	0,1983	91,2

Décomposition alcaline.

Acide		CO^3Ba		$C^6H^5.CH^2.CO^2H$		Cétone	
Formule	g.	g.	0/0	g.	0/0	g.	0/0
$CH^3.C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH(C^6H^5).CO^2H\\CH(C^6H^5).CO^2H\end{matrix}\right.$	0,9831	0,6141	99,8	0,4238	99,5	—	—
$C^6H^5.C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH(C^6H^5).CO^2H\\CH(C^6H^5).CO^2H\end{matrix}\right.$	1,5000	0,7612	97,8	0,5304	97,8	0,75	95,6
$p.Br.C^6H^4.C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH(C^6H^5).CO^2H\\CH(C^6H^5).CO^2H\end{matrix}\right.$.	0,7410	0,1021	95,0	—	—	—	—

(Institut chimique de l'Université de Sofia.)

N° 137. — Contribution à l'étude des structures périodiques. Phénomène de Liesegang ; par MM. M. F. TABOURY et SALVINIEN.

(20.7.1932.)

Dans cette note nous nous proposons de résumer les résultats d'une suite d'expériences relatives au phénomène de Liesegang et dont le but principal fut de rechercher l'influence des impuretés sur la formation des anneaux.

Liesegang (*Zeits. Phys. Chem.*, p. 81; 1914), Foster (*J. Ph. Ch.*, t. **23**, p. 645; 1919), Schleussner (*Koll. Zeit.*, t. **31**, p. 347; 1921 et t. **34**, p. 338; 1924) signalent que les anneaux de Liesegang ne se forment pas dans la gélatine parfaitement purifiée.

Une première série d'expériences faite par MM. Taboury et Genêt, non publiée et dont nous rapportons l'essentiel, permit de vérifier cette assertion dans le cas du système nitrate d'argent-bichromate de potassium.

Constantes des expériences.

Gel de gélatine : 95 0/0 d'eau ; 5 0/0 de gélatine.

Bichromate de potassium incorporé au gel 1/1000 en poids du gel.

Nitrate d'argent : solution à 25 0/0 en poids de nitrate d'argent.

Dans ces conditions le phénomène de Liesegang est très net avec a gélatine ordinaire.

La gélatine lavée goutte à goutte avec de l'eau distillée, pendant 100 heures fournit des anneaux presqu'aussi nets que la gélatine non lavée.

Par contre, dans la gélatine lavée durant 250 heures, les anneaux se forment très difficilement. Quelques-uns, d'ailleurs très flous, apparaissent loin du centre. Le louche blanchâtre n'existe plus. Il n'y a plus d'anneaux secondaires.

Ci-joint la photographie n° 1 du résultat d'une expérience faite avec une plaque dont la moitié droite était faite avec de la gélatine ordinaire et dont la moitié gauche était préparée avec la même gélatine que l'on avait lavée 250 heures. Les deux portions étaient bichromatées au même taux avec la même solution. Les anneaux apparaissent uniquement dans la gélatine non lavée.

Conclusion. — La présence de certaines impuretés dans la gélatine est nécessaire à la formation des anneaux.

Le problème fut donc de rechercher les impuretés favorisant la formation des anneaux.

Deux séries d'expériences s'imposaient :

1° Rechercher les impuretés contenues dans la gélatine non purifiée ;

2° Introduire rationnellement des impuretés dans la gélatine purifiée de façon à étudier leur influence sur la formation des anneaux.

1° *Impuretés contenues dans la gélatine du commerce.*

L'analyse des eaux de lavage montra que 100 g. de la gélatine utilisée abandonnaient 0,617 g. de sulfates (exprimés en SO^3). Cette analyse était évidemment insuffisante. Le pouvoir adsorbant des colloïdes leur permet de retenir énergiquement des impuretés qui peuvent ne pas apparaître dans les eaux de lavage.

L'analyse des cendres de la gélatine confirme la présence des sulfates. Mais le grillage de la gélatine dans une capsule de platine a l'inconvénient de provoquer le départ de sels volatils tels que le chlorure de sodium par exemple.

Or, la présence de traces très nettes de chlorures peut être mise en évidence par réactions dans un hydrosol de gélatine.

Le louche obtenu par le nitrate d'argent en solution nitrique est analogue à celui qui précède les anneaux de Liesegang.

Dans le gel de gélatine du commerce existent donc des ions SO^{4--} et des ions Cl^-.

2° *Recherche des impuretés favorisant la formation des anneaux.*

Nous avons effectué nos expériences en utilisant le système : nitrate d'argent-bichromate de potassium dans un gel de gélatine purifiée à laquelle nous ajoutions diverses impuretés.

Voici les résultats :

L'adjonction de sulfates à la gélatine purifiée ne semble pas favoriser la formation d'anneaux. (Photo n° 2).

Par contre, l'adjonction de chlorure favorise nettement le phénomène de Liesegang.

En respectant les constantes d'expériences déjà citées, trois plaques furent coulées; la plaque A avec de la gélatine pure bichromatée, la plaque B avec de la gélatine bichromatée purifiée renfermant 1/10000 de son poids de chlorure de potassium, la plaque C avec de la gélatine purifiée additionnée de 1/1000 de son poids de chlorure de potassium.

La plaque A ne montra ni anneaux ni louche.

La plaque B donna lieu à des anneaux entourés d'un léger louche.

Enfin, la plaque C fournit de beaux anneaux entourés d'un louche net.

Il était naturel, par analogie de rechercher si les ions Br^-; I^-; CN^- ne sont pas susceptibles de favoriser eux aussi la formation des anneaux.

Avec les bromures les résultats furent excellents pour des concentrations convenables en bichromate de potassium.

En opérant avec de la gélatine contenant 1/1000 de son poids de bromure de potassium, une plaque bichromatée à 1/1000 ne fournit pas d'anneaux ; les anneaux apparaissent avec une plaque bichromatée à 1,5/1000, on obtient des anneaux nets loin du centre; une plaque bichromatée au 2/1000 fournit dès le début des anneaux d'une régularité parfaite (photo n° 3). Avec les cyanures et les iodures les résultats furent positifs mais moins bons.

Dans tous les cas, les anneaux sont précédés d'un louche formé par l'halogénure d'argent.

En résumé :

Les ions qui forment avec l'ion Ag^+ un précipité nettement insoluble, favorisent la formation des anneaux. L'impureté n'agit qu'à la condition d'opérer avec des concentrations en bichromate de potassium comprises entre des limites assez rapprochées, limites qui varient avec l'impureté utilisée.

Il semble donc bien que le phénomène de Liesegang est lié à des questions de solubilité et que le colloïde n'agit que comme stabilisateur empêchant les déplacements des liquides autrement que par diffusion.

D'ailleurs d'autres expériences qui seront publiées ultérieurement ont été effectuées par l'un de nous et des collaborateurs avec des gels différents : (agar-agar, silice) et les résultats obtenus ont été analogues aux précédents.

Par conséquent, une théorie sur la formation des anneaux de Liesegang doit faire intervenir le rôle des impuretés.

Avant d'essayer d'interpréter ce rôle, auquel nous réserverons une note spéciale, nous donnerons quelques résultats d'ordre différent.

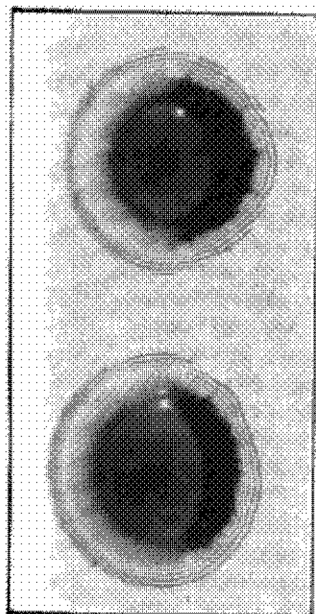


Photo 1.

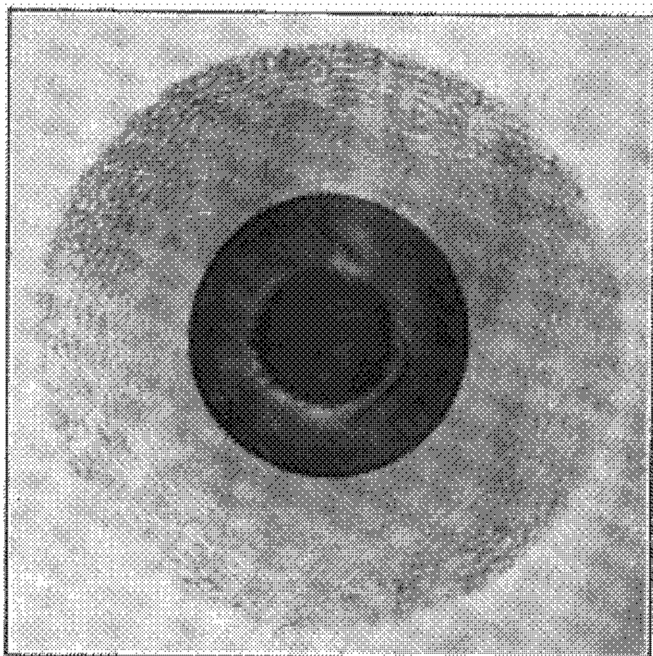


Photo 2.

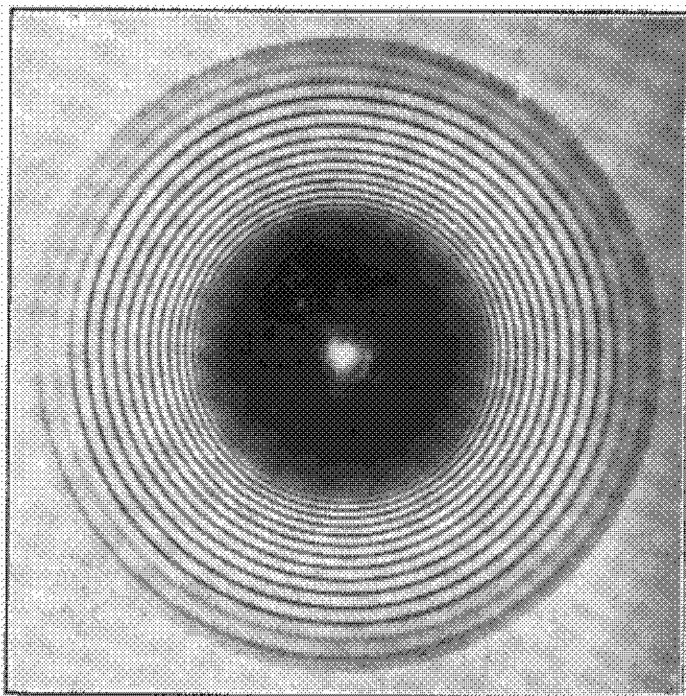


Photo 3.

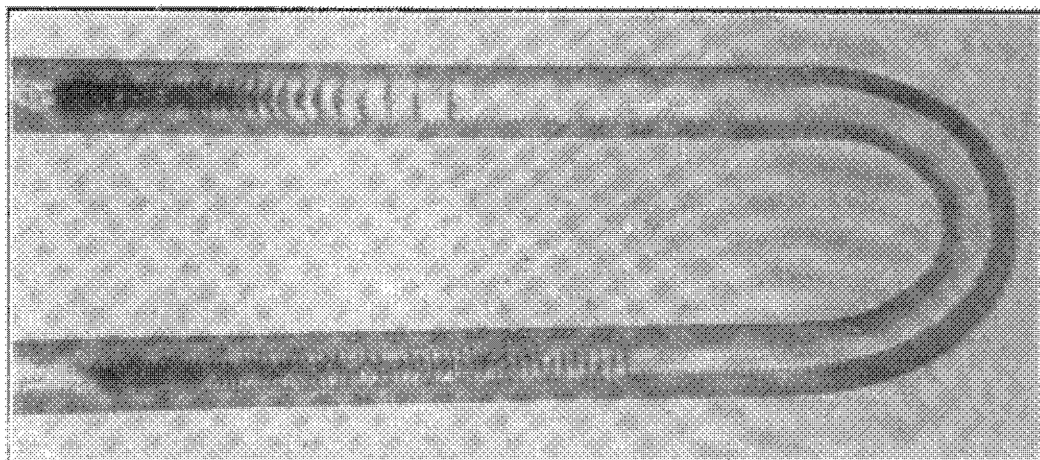


Photo 4.

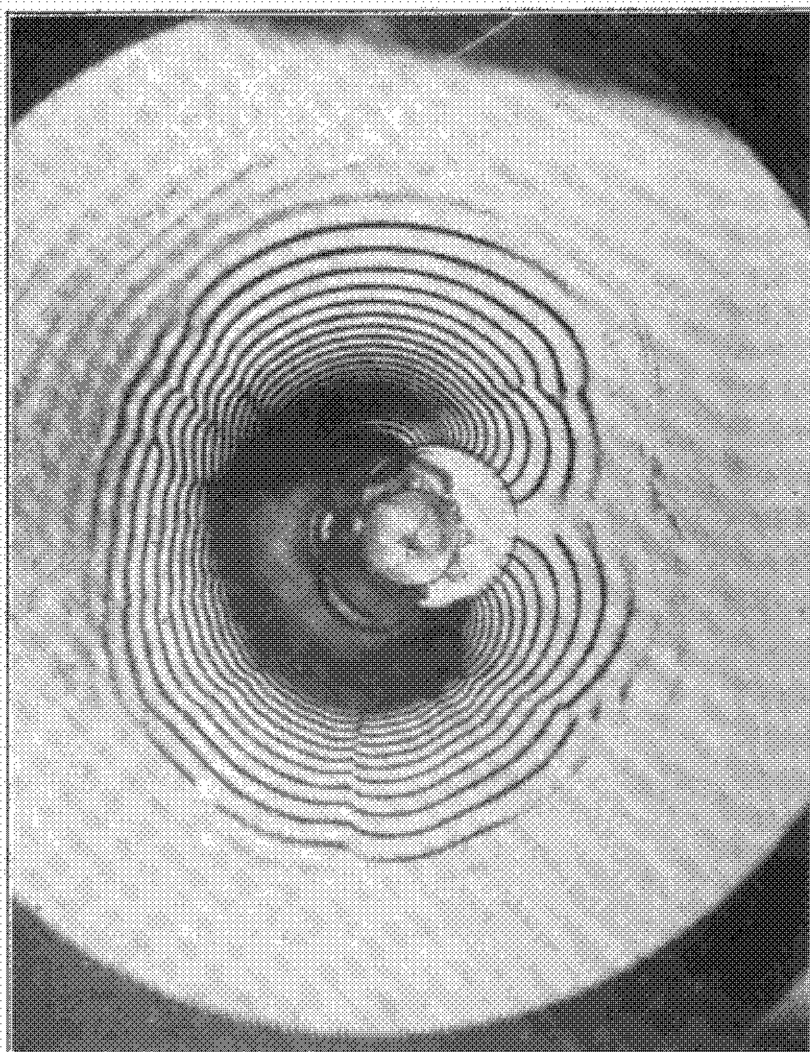


Photo 5.

Influence des champs électrique et magnétique.

A priori, le champ électrique doit agir sur la forme et la répartition des anneaux puisqu'il modifie la vitesse de diffusion des ions dans le colloïde.

Son action varie évidemment selon son intensité et sa distribution.

Champ radial.

Comme électrodes : une pointe de platine au centre de diffusion ; un anneau de platine centré sur la pointe de platine.

a) Champ dirigé du centre de diffusion vers la périphérie de la plaque.

Les anneaux sont de plus en plus espacés à mesure que le champ est plus intense.

b) Champ dirigé vers le centre de diffusion.

Les anneaux se forment difficilement car le champ s'oppose à la diffusion des ions Ag^+. Si le champ est suffisant, les anneaux formés se désagrègent peu à peu, le précipité venant se fixer sur l'électrode centrale. Ceci conduit à penser que le précipité colloïdal de chromate d'argent est électro-positif.

Champ uniforme.

Comme électrodes : deux bandes de platine placées parallèlement sur deux bords opposés de la plaque.

Les anneaux de Liesegang ne sont plus circulaires. Si l'on prend comme origine le centre de diffusion, on constate que les anneaux s'élargissent et s'espacent dans le sens du champ, tandis qu'ils se resserrent dans le sens opposé.

Différentes expériences ont montré que d'une façon générale la formation des anneaux est ralentie et même parfois totalement arrêtée dans le sens opposé au champ. La déformation du louche précédant les anneaux correspond toujours à la déformation de ceux-ci.

Notons, en passant, les résultats de MM. Taboury et Chardat non publiés qui reprirent quantitativement les expériences qualitatives de Creighton (1) et celles de M. Barlot (« Etude des réactions de déplacement des métaux », p. 57), relatives à l'action du champ électrique sur la formation dans un tube en U de disques de ferrocyanure ferrique dans l'agar-agar pour le premier et de chromate d'argent dans la gélatine pour le second.

On opérait dans un tube en U de 2 mm. de diamètre sur de la gélatine bichromatée surmontée d'une solution de nitrate d'argent dans chaque branche. On provoquait le champ électrique par l'intermédiaire de fils de platine plongeant dans ces deux solutions. (Voir photo n° 4). La loi expérimentale de Morse et Pierce $\frac{h}{\sqrt{t}} = c^{te}$ dont Jablczinsky (*Bull. Soc chim. de France*, p. 1592 ; 1923) a donné une explication qui lie la distance h d'un disque quelconque à un

(1) Creighton. *J. Am. Chem. Soc.* 1914, t. 4, p. 2357.

disque pris pour origine, au temps écoulé entre la formation du disque origine et celui du disque étudié se vérifie bien pour la branche positive.

TABLEAU

Nº des bandes	h	t	$\sqrt{t}$	$\frac{h}{\sqrt{t}}$	Nº des bandes	h	t	$\sqrt{t}$	$\frac{h}{\sqrt{t}}$
1	3,5	235	15,2	0,230	6	4,85	485	22	0,225
2	3,75	290	17	0,220	7	5,3	580	24	0,220
3	4	340	18,4	0,218	8	5,7	665	25,7	0.221
4	4,3	380	19,5	0.221	9	6,1	730	27	0,226
5	4,6	420	20,5	0,224	10	6,55	870	29,4	0,222

La dernière colonne du tableau donne pour $\frac{h}{\sqrt{t}}$ des valeurs sensiblement constantes.

La déformation vers l'électrode négative de la partie centrale des disques indique que le précipité colloïdal de chromate d'argent est électro-positif.

Le champ magnétique, d'ailleurs très faible que nous avons utilisé n'a produit aucune modification dans la formation des anneaux.

Formation des spirales.

De prime-abord la formation des spirales est inattendue et semble mystérieuse.

Au cours des expériences déjà décrites nous avons obtenu de nombreuses spirales simples, doubles ou triples.

Ce qui frappe immédiatement, c'est le hasard qui semble présider à leur formation. Nous avons observé des créations de spirales dans toutes les conditions d'expérience envisagées : avec ou en l'absence de champ électrique ; avec des chlorures ou des bromures ; aux diverses concentrations convenant à la formation des anneaux.

En un mot, les spirales ne sont certainement pas dues à une cause systématique. mais à des causes accidentelles.

Les nombreuses observations faites nous permettent d'expliquer ainsi leur formation.

Les anneaux se déforment lorsqu'ils arrivent au voisinage d'une bulle d'air pour s'arrêter normalement à la ligne de séparation bulle-gélatine (photo nº 5). Un corps étranger inclus dans la gélatine, une aspérité du verre, produisent des effets analogues. Sous de telles influences un anneau peut subir en un point une déformation ou même une rupture. Comme la diffusion du nitrate d'argent s'effectue du centre de la tache sombre vers la périphérie, la déformation ou la rupture ont lieu sur le même rayon des anneaux. Deux cas peuvent se produire :

1º L'irrégularité s'atténue petit à petit pour disparaître complètement. Le tronçon d'anneau d'ordre *n* se raccorde exactement avec le tronçon d'ordre *n*. La spirale ne s'est pas formée.

Les schémas (1) et (2) indiquent la marche du phénomène.

2º L'irrégularité s'accentue peu à peu et finit encore par dispa-

raître. Mais un tronçon d'ordre n se raccorde à un tronçon d'ordre n-1 La spirale est amorcée (schémas 3 et 4).

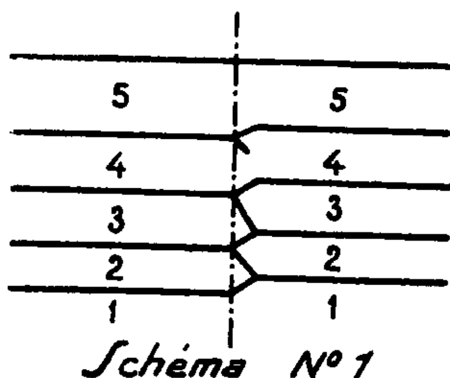


Schéma N° 1

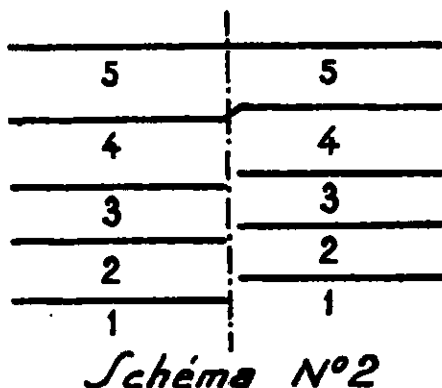


Schéma N° 2

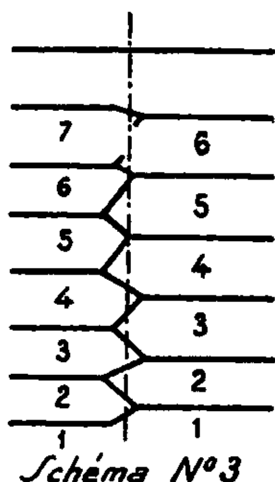


Schéma N° 3

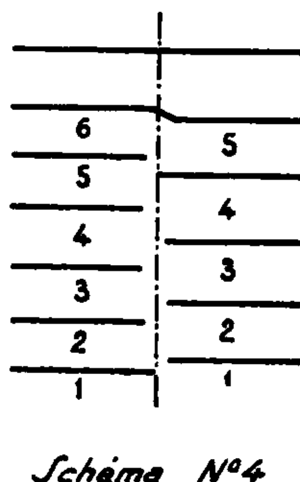


Schéma N° 4

Par le processus inverse, certaines spirales disparaissent pour donner naissance à de simples anneaux ou à des spirales moins complexes (spirales triples se transformant en spirales doubles).

Parfois les spirales s'amorcent sur la tache sombre dès le début du phénomène de Liesegang. On constate alors que l'irrégularité qui engendre la spirale se produit sur la tache même.

En résumé, la formation de spirales n'est qu'un accident. On diminue beaucoup les chances de leur formation en soignant la coulée de la gélatine, en la filtrant et en nettoyant avec précaution les plaques de verre. Donc toute théorie valable pour la formation des anneaux le sera encore pour celle des spirales.

(Faculté des Sciences de Poitiers, Laboratoire de Chimie Minérale.)

(1) Ce phénomène s'explique sans difficulté si l'on remarque d'une part qu'en chaque point d'un anneau celui-ci est normal à la direction de diffusion et d'autre part que la direction de diffusion en chaque point de la ligne de séparation gel-impureté (bulle d'air etc...) est tangeante à cette ligne.

N° 138. — Action de l'aluminium sur les solutions salines métalliques; par M. J. SALAUZE.

(27.7.1932.)

On sait que le classement des métaux d'après la valeur de leur potentiel électrolytique normal constitue l'échelle des tensions. La suivante a pour base arbitraire zéro comme potentiel de l'hydrogène :

Li | Li^+	= — 3,022 v.	Ni | Ni^{++}	= — 0,220 v.
Na | Na^+	= — 2,715 v.	Sn | Sn^{++}	= — 0,136 v.
Mg | Mg^{++}	= — 1,866 v.	Pb | Pb^{++}	= — 0,129 v.
Al | Al^{+++}	= — 1,200 v.	H | H^+	= 0
Zn | Zn^{++}	= — 0,758 v.	Bi | Bi^{+++}	= + 0.226 v.
Fe | Fe^{++}	= — 0,441 v.	Cu | Cu^{++}	= + 0,344 v.
Cd | Cd^{++}	= — 0,397 v.	Hg | Hg^{++}	= + 0,798 v.
Co | Co^{++}	= — 0,290 v.	Ag | Ag^+	= + 0,799 v.

On sait en outre que chaque métal peut déplacer de lenrs solutions salines les métaux dont le potentiel électrolytique est plus élevé (plus électropositif ou moins électronégatif). Ces phénomènes de déplacement sont même utilisés dans certains cas sur une grande échelle. Ainsi à Rio-Tinto, on a employé le fer pour déplacer le cuivre des solutions de sulfate. Ainsi encore le zinc est utilisé soit pour purifier les solutions de sulfate de zinc destinées à l'électrolyse (électrométallurgie aqueuse du zinc), soit dans l'industrie de l'or pour précipiter le métal précieux des solutions de cyanure double.

La facilité avec laquelle un métal déplacera un autre peut être mesurée par la différence entre les potentiels électrolytiques des métaux considérés, car cette différence représente en quelque sorte la quantité de chaleur qui sera dégagée lors de la réaction de déplacement. Or, nous voyons que l'aluminium possède un caractère fortement électronégatif. Nous pouvons donc conclure qu'il réagira avec violence sur les solutions salines des métaux tels que le cuivre, le plomb, le nickel... Or, il n'en est rien.

1. — *Passivité de l'aluminium. Son activation.*

Lorsqu'on verse de la poudre de zinc dans une solution froide de sulfate de cuivre, le phénomène de déplacement est instantané, la réaction est violente et le cuivre se trouve aussitôt déposé. Si on répète cette expérience avec de la poudre d'aluminium, on constate qu'il ne se produit rien; du moins au début. Le mélange ainsi formé reste un temps assez considérable sans réagir, une heure ou deux environ. Puis la réaction se déclanche, la vitesse croît à mesure que la température augmente; elle devient extrêmement

rapide et la chaleur dégagée est suffisante pour porter à l'ébullition des solutions moyennement concentrées en sulfate de cuivre.

Cette expérience montre que l'aluminium se trouve à l'état « passif », qu'il faut attribuer à la mince couche d'alumine qui enrobe tout morceau d'aluminium. Pour activer ce métal, c'est-à-dire pour le mettre à même d'exercer son activité chimique normale, il faudra rompre cette couche protectrice et ainsi mettre l'aluminium à nu.

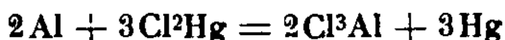
Pour cela, on peut employer différents moyens :

a) Ainsi on active l'aluminium en décapant sa surface, c'est-à-dire en le traitant par un acide susceptible — dans les conditions expérimentales adoptées — d'attaquer la pellicule d'alumine. L'acide chlorhydrique convient particulièrement bien car il possède la propriété d'attaquer l'aluminium froid, même lorsqu'il est utilisé en solutions diluées — ce que ne peuvent faire ni l'acide sulfurique, ni l'acide azotique. Ainsi j'ai utilisé avec beaucoup de facilité des solutions renfermant 30 g. d'acide par litre. Pour activer la poudre d'aluminium, il suffit de la traiter pendant une minute environ, à froid, par cette solution. On peut penser qu'elle est activée lorsque le dégagement d'hydrogène se produit. A ce moment, il suffit de verser ce mélange dans la solution saline métallique à traiter. Ainsi lorsqu'on met en présence une solution de sulfate de cuivre et de l'aluminium en poudre activé, on constate que le déplacement du cuivre se produit avec une violence telle que la solution entre en ébullition.

b) Lorsqu'on opère sur des solutions de sulfates métalliques, on constate qu'on arrive parfois à déclancher la réaction, sans activer l'aluminium au préalable, en portant le mélange solution-aluminium en poudre au voisinage de l'ébullition. En ce cas, le déclanchement est grandement facilité par additions de quantités assez considérables (au moins 20 à 30 g. par litre) de chlorures alcalins ou alcalino-terreux à la solution. Pour certains sels de métaux assez électronégatifs (sulfate de fer par exemple) les chlorures sont indispensables si on veut amorcer la réaction sans activer au préalable l'aluminium. Il faut vraisemblablement attribuer ce phénomène de déclanchement à l'attaque de la pellicule d'alumine par l'acide formé par suite de l'hydrolyse légère, mais réelle, du sel métallique en solution. L'aide efficace des chlorures s'explique alors par l'action particulièrement active de l'acide chlorhydrique.

c) Lorsque l'aluminium est mis en présence d'un composé susceptible de réagir avec lui en libérant une grande quantité d'énergie, la couche d'alumine arrive à être crevée de la même façon qu'un diélectrique est percé lorsque sur ses deux faces on applique une différence de potentiel suffisante. Ainsi la réaction de déplacement s'amorce d'elle-même, à froid, lorsqu'on plonge la poudre d'aluminium dans une solution, même très diluée, d'un sel de métal très électropositif (or, mercure, platine). Kohn-Abrest a montré que l'alnminium plongé dans une solution de chlorure mercurique décomposait l'eau, ce que ne fait pas ce même métal sans ce traitement. De même j'ai constaté que l'aluminium en poudre, traité par une solution même très diluée (1 pour 1000) de sublimé, était activé et réagissait avec violence sur une solution froide de sulfate

de cuivre. En présence du sublimé la réaction de déplacement du mercure, très électropositif, s'est amorcée :

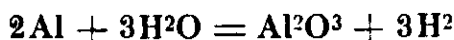


$$2Al + 3Cl^2Hg = 2Cl^3Al + 3Hg$$

le mercure libéré a formé avec l'aluminium des couples Al-Hg et ce sont ces couples qui jouent soit pour décomposer l'eau, soit pour déplacer le cuivre de sa solution de sulfate. Pour produire cette activation, on peut remplacer le sel de mercure par des sels d'or ou de platine. L'avantage du mercure réside dans l'adhérence de ce métal avec l'aluminium ; adhérence parfaite, puisqu'il y a amalgame, et qui ne risque évidemment pas d'être détruite par séparation mécanique ultérieure (agitation, mouvements de convection). De très petites quantités de sel de mercure, mis en solution diluée, peuvent activer des quantités considérables de poudre d'aluminium. Le dégagement d'hydrogène qui se produit indique que l'activation est bien effective.

2° *Action de l'aluminium sur l'eau.*

Il semble donc, qu'en prenant la précaution préalable d'activer l'aluminium, on possède un agent de déplacement particulièrement efficace, donnant lieu à des réactions rapides et complètes. Ceci n'est malheureusement pas toujours vrai car l'aluminium est tellement actif qu'à côté de la réaction de déplacement de métal — que nous nommerons réaction principale — il donne lieu à une réaction parasite qui est la décomposition de l'eau avec formation d'alumine et dégagement d'hydrogène :



$$2Al + 3H^2O = Al^2O^3 + 3H^2$$

Par suite, le comportement de l'aluminium dans les solutions salines métalliques ne peut être élucidé que par l'étude électrochimique de cette réaction de l'aluminium sur l'eau. Or, l'importance de cette réaction parasite est liée à la valeur de la surtension de l'hydrogène sur le métal déposé par la réaction principale.

On sait que si l'on pose arbitrairement (choix de l'électrode de référence) que le travail nécessaire pour décharger des ions hydrogène sur une lame de platine platiné et sous une densité cathodique de courant infiniment petite est nul, on trouve que le travail nécessaire pour décharger des ions H^+ sur une lame métallique n'est pas nul et que sa grandeur dépend :

a) De la nature du métal ;

b) De la densité cathodique du courant utilisé ;

c) De la température.

La différence de potentiel entre l'électrode métallique sur laquelle l'hydrogène se dégage et la solution est appelée surtension de l'hydrogène. Elle mesure le travail nécessaire pour décharger les ions hydrogène sur l'électrode en question. Voici à titre indicatif la surtension de l'hydrogène sur quelques métaux :

Densité cathodique de courant en Amp. par dm^2	Pt	Au	Fe	Cu	Ni	Al	Pb	Zn	Cd
0,0001	0	0,122	0,218	0,351	»	0,499	»	»	0,651
0,001	0,015	0,241	0,403	0,479	0,563	0,565	0,520	0,716	0,981

L'expérience montre d'une façon indiscutable que l'aluminium, qui est stable dans certaines solutions, lorsqu'il est seul, décompose l'eau de ces mêmes solutions, avec formation d'alumine et d'hydrogène, lorsqu'il est en contact électrique avec un autre métal. Ainsi l'aluminium en poudre est stable, inerte, dans une solution à 200 g. par litre de chlorure d'ammonium. Si au contraire, on comprime cette même poudre dans une enveloppe perforée en fer, puis qu'on plonge le tout dans la solution en question, on constate qu'il se forme de l'alumine tandis que l'hydrogène se dégage sur l'enveloppe en fer. En somme, on a créé un couple aluminium-fer où l'aluminium joue le rôle d'électrode soluble et qui fonctionne comme une pile Leclanché, à l'exception près qu'on n'a même pas besoin d'introduire du bioxyde de manganèse comme dépolarisaut à l'électrode insoluble.

Ce qui précède nous permet de comprendre le mécanisme qui se produit lorsqu'on introduit de l'aluminium dans une solution saline métallique. Le premier phénomène qui a lieu, une fois l'aluminium activé, est celui du déplacement : le métal en solution se dépose sur l'aluminium. Mais du fait même de cette réaction, des couples sont créés et la réaction parasite de décomposition de l'eau s'amorce à sou tour. Donc, en définitive, les deux réactions de déplacement du métal et de décomposition de l'eau se trouvent nécessairement liées. Une question se pose donc : quelle sera l'importance de la réaction parasite ?

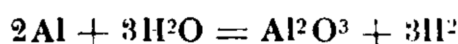
En nous appuyant sur les considérations théoriques développées plus haut, nous pouvons répondre que la réaction parasite sera d'autant moins importante que :

a) La surtension de l'hydrogène sur le méta' déposé sera plus forte ;

b) Que la quantité de chaleur mise en jeu par la réaction de déplacement sera plus élevée.

Ces deux propositions se justillent facilement.

D'après les données thermochimiques, on peut calculer que la réaction :



$$2Al + 3H^2O = Al^2O^3 + 3H^2$$

dégage 186 calories.

De ce nombre de calories, il faudra retrancher l'énergie dépensée pour vaincre la surtension. Nous aurons donc :



$$2Al + 3H^2O = Al^2O^3 + 3H^2 + 186 \text{ cal.} - F(S)$$

F (S) étant le travail nécessaire pour produire le dégagement d'hydrogène sur le métal faisant couple avec l'aluminium. F (S) est exprimé en calories.

Pour fixer l'ordre de grandeur de F (S) supposons que l'hydrogène se dégage sous une densité cathodique de courant de 0,001 amp. par dm^2 sur du fer, puis sur du cadmium. En utilisant la formule de Thomson, nous avons :

pour le fer : F (S) = 67,7 cal.
pour le cadmium : F (S) = 27,8 cal.

On voit donc que plus la surtension de l'hydrogène sur le métal déplacé sera grande, plus la quantité de chaleur produite par l'action de l'aluminium sur l'eau (quantité de chaleur localisée sur l'électrode soluble, c'est-à-dire sur l'aluminium) sera faible ; donc, moins la réaction parasite aura de chances de se produire.

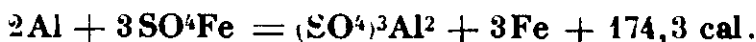
D'un autre côté, la réaction principale de déplacement sera d'autant plus aisée qu'elle dégagera davantage de chaleur. Pour cela, il faut que le métal à déplacer soit le plus loin possible de l'aluminium sur l'échelle des tensions.

Voici quelques vérifications expérimentales qui confirment nos prévisions théoriques :

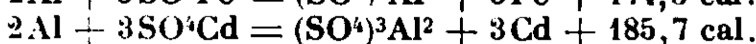
a) Lorsqu'on verse de la poudre d'aluminium, même non activée, dans une solution froide de chlorure de platine, on obtient un fort dégagement d'hydrogène. La réaction de déplacement s'amorce seule par suite de la distance énorme qui sépare les potentiels de l'aluminium et du platine ; ensuite, une fois les couples Al-Pt formés, la décomposition de l'eau se produit facilement, car la surtension de l'hydrogène sur le platine est très faible, même sous des densités de courant élevées.

b) Lorsqu'on fait réagir l'aluminium en poudre sur le sulfate ferreux en solution aqueuse, on constate que le dégagement d'hydrogène devient d'autant plus abondant que la réaction principale progresse, c'est-à-dire à mesure que les couples Al-Fe deviennent plus nombreux et que F(S) diminue par suite de l'augmentation de surface du fer déposé.

c) Le cadmium et le fer sont très voisins sur l'échelle des tensions, donc les réactions de déplacement dégagent sensiblement les mêmes quantités de chaleur :



$$2Al + 3SO^4Fe = (SO^4)^3Al^2 + 3Fe + 174,3 \text{ cal.}$$



$$2Al + 3SO^4Cd = (SO^4)^3Al^2 + 3Cd + 185,7 \text{ cal.}$$

Si l'ampleur de la réaction parasite n'était pas liée à la valeur de la surtension de l'hydrogène sur le fer et sur le cadmium, les deux réactions que nous venons d'écrire devraient se produire avec la même facilité et aussi avec des rendements très voisins. Il n'en est rien. Avec le cadmium, la réaction de déplacement s'effectue avec un rendement quasi quantitatif car la forte surtension de

l'hydrogène sur ce métal est une entrave pour la réaction parasite. Le fer, au contraire, offrant une faible surtension au dégagement d'hydrogène est assez malaisément déplacé par suite de l'ampleur que peut prendre la réaction parasite.

3° *Action de l'aluminium sur différentes solutions salines.*

Nous allons passer en revue la façon dont se comportent quelques métaux.

a) *Cuivre.* — L'aluminium activé agit avec violence sur les solutions de sulfate de cuivre et conduit à l'obtention de poudre de cuivre avec un rendement presque quantitatif ; les considérations théoriques développées plus haut permettaient de le prévoir. La finesse de la poudre de cuivre obtenue est dans une large mesure indépendante de la grosseur du grain d'aluminium dont on est parti. En utilisant de la poudre d'aluminium passant au tamis n° 250, on obtient une poudre de cuivre d'une finesse extrême s'oxydant rapidement, même à froid, au contact de l'air.

b) *Plomb.* — Le choix du sel de plomb est assez limité. Le sulfate est par trop insoluble ; d'une façon générale, les azotates ne conviennent guère, car lesions $(NO^3)^-$ jouent le rôle de dépolarisant et facilitent ainsi la réaction parasite. L'acétate de plomb convient très bien. L'action de l'aluminium est quasi quantitative, le dégagement d'hydrogène étant entravé par la forte surtension qu'offre le plomb. Un phénomène curieux se produit, le plomb qui preud naissance s'agglomère dès sa formation en boules qui sont d'autant plus petites et plus friables que la réaction se poursuit à plus basse température. Plus ces boules sont petites, plus elles sont faciles à désagréger en poudre de plomb extrêmement fine qui jaunit en s'oxydant très rapidement à l'air. Cette facilité d'oxydation est l'indice d'une très grande finesse de la poudre.

c) *Nickel.* — La réaction de l'aluminium activé sur le sulfate de nickel conduit, avec un très bon rendement de l'ordre de 80 0/0, à la formation de poudre de nickel. Il convient de signaler que les grains de nickel produits sont la reproduction des grains d'aluminium employés. On obtient ainsi du nickel très divisé en partant de poudre d'aluminium passant au tamis n° 250.

d) *Cadmium.* — Le cadmium est assez fortement électronégatif, mais sa surtension étant considérable, l'action de l'aluminium activé sur du sulfate de cadmium conduit avec un rendement quantitatif à l'obtention du cadmium métallique. Tout comme le plomb, ce métal s'agglomère dès sa formation sous forme de boulettes ou d'éponges. La masse une fois lavée et séchée se désagrège facilement en poudre très fine.

e) *Fer.* — Les conditions de la réaction parasite sont très favorables par suite du caractère électronégatif du fer et surtout à cause de la faible surtension qu'il oppose au dégagement d'hydrogène. De quelque manière qu'on s'y prenne, le rendement en fer est médiocre

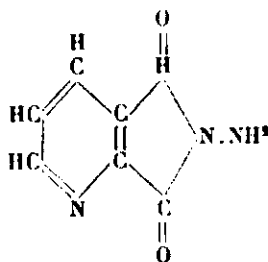
par suite de l'ampleur de la réaction parasite; il atteint environ 50 0/0 seulement. Les grains de fer obtenus reproduisent les grains d'aluminium dont on est parti. Lorsque la poudre d'aluminium utilisée est très fine, la séparation du fer précipité est pénible. En opérant sur des solutions concentrées de sulfate ferreux, on finit par obtenir une masse d'alumine gélatineuse enrobant la poudre de fer et un restant de poudre d'aluminium non attaqué. En général, le fer s'oxyde assez fortement pendant les traitements de séparation.

(Laboratoire de la Société
d'Accumulateurs fixes et de Traction, Romainville.)

ERRATUM

T. **47**, p. 632, 1930.

La formule (V) doit être complétée comme suit :



EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 8 JUILLET 1932.

Présidence de M. DELÉPINE, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

M. Emile ANDRÉ signale que le texte du pli cacheté n° 276 dont il a demandé l'ouverture à la dernière séance contient une erreur de transcription : le chiffre 98,2 a été indiqué pour l'indice d'acétyle de la fraction I, alors que la valeur réellement trouvée est de 112,0.

Sont présentés pour être membres de la Société :

M[lle] Blanche GRÉDY, agrégée des sciences physiques, 45, rue d'Ulm, Paris (5e), présentée par MM. LESPIEAU et PIAUX.
M. Adrien PERRET, Professeur à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, et M. Charles LINDER, ingénieur-chimiste E. C. M., Etablissements Ethel, à Schiltigheim (Bas-Rhin), présentés par MM. BATTEGAY et J. LICHTENBERGER.
M. Jacques PARROD, Assistant à l'Institut de physico-chimie biologique, 16, rue Chanzy, Paris (11e), présenté par MM. G. URBAIN et P. GIRARD.
M. Raymond GREFFE, ingénieur I. C. P., C[ie] Alès, Froges et Camargue, usine de S[t]-Jean-de-Maurienne (Savoie), présenté par MM. G. URBAIN et SUTRA.

M. le PRÉSIDENT annonce la mort de M. Swigel POSTERNAK, décédé à Berne, le 12 mai 1932.

La Société a reçu trois plis cachetés : l'un, N° 589, déposé le 4 juillet 1931, par M. P. BRUN, assistant à l'Institut de chimie de Montpellier; les autres émanant respectivement de M. L. PALFRAY, L. LEMAN et M[lle] D. SONTAG (N° 590), et MM. L. PALFRAY et A. LEMAN (N° 591), déposés le 8 juillet 1932.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Sur une forme plus restrictive des relations d'incertitude d'après London et Peierls, par Louis de BROGLIE ; Herman et C[ie], éditeurs, Paris, 1932.
L'existence du neutron, par Irène CURIE et F. JOLIOT ; Herman, C[ie], éditeurs, Paris, 1932.
Chevreul, par G. BOUCHARD ; Edition de la Madeleine, Paris.
Formulaire de Bouchardat, 37e édition ; F. Alcan, 1931, par A. DESGREZ et F. RATHERY.

L'idée générale de la mécanique ondulatoire et de ses premières applications, par Marcel Boll, Hermann et C[ie]. 1932.

Exposé électronique des lois de l'électricité, par Marcel Boll ; Herman et C[ie], 1932.

Die Konstitution der Kohlenhydrate, par W. N. Haworth, traduction allemande publiée dans Wissenschaftliche Forschungsberichte, t. **29**, Th. Steinkopff, 1932.

Manuele di Analisi chimica, par Cesare Serono, Unione tipographico, 1 vol, in-8°, 483 p., Editrice Torinese, 1932.

Die Metallseifen, par H. J. Braun, 1 vol, in-8°, 83 p., Verlag v. Otto Spamer, Leipzig, 1932.

Recherches biochimiques sur la nutrition azotée du Bacillus Faecalis alcaligènes, P. Molliex, Thèse, Paris, 1932.

Préparation des cyanhydrines de formule générale $C^6H^5.(CH^2)^nCHOH.CN$ et $C^6H^5(CH^2)^n.CH(CH^3).CHOH.CN$ et des acides alcools correspondants.

M[lle] Biquard expose ce qui suit :

Par condensation du dérivé bisulfitique de l'aldéhyde correspondant et du CNK en solutions aqueuses concentrées, on obtient la cyanhydrine que l'on saponifie à chaud par ClH concentré. La méthode permet d'obtenir des produits optiquement purs avec de bons rendements dans la plupart des cas.

L'étude de l'absorption de ces composés, dans l'ultra-violet moyen, montre que le groupe SO^3Na des dérivés bisulfitiques est tout à fait transparent dans cette région du spectre, et que les courbes d'absorption des dérivés bisulfitiques et des cyanhydrines sont dépourvues de la bande attribuable à la fonction aldéhyde. D'autre part, la présence d'un groupe oxhydryle en α de CN (dans les cyanhydrines) ou de COOH (dans les acides alcools), amène, en comparaison avec les courbes d'absorption du nitrile ou de l'acide correspondant, une légère diminution du maximum d'intensité d'absorption situé vers 2600 Å et une augmentation d'intensité d'absorption.

Préparation de chlorures anhydres.

MM. P. Brauman et S. Takvorian décrivent une méthode de préparation à froid des chlorures anhydres de terres cériques ; les benzoates hydratés, obtenus par voie humide, sont séchés à 110°, puis traités par de l'éther anhydre saturé de gaz chlorhydrique. Le procédé est rapide et pratiquement quantitatif.

Déshydratation potassique de quelques nouveaux alcools β-arylés.

MM. L. Palfray, S. Sabetay et M[lle] Sontag ont étendu à de nouveaux alcools la méthode de déshydratation potassique précédemment appliquée à plusieurs alcools β-arylés et principalement

à l'alcool β-phényl-éthylique qui se déshydratait avec un R' supérieur à 90 0/0.

Le *benzyl-méthyl-carbinol* ne donne plus que 30 0/0 de produit de déshydratation. Mais on caractérise, comme produit secondaire, du toluène. Il y a eu coupure partielle.

Le *benzyl-diméthyl-carbinol* ne se déshydrate pas. En revanche on caractérise du toluène et de l'acétone. C'est une coupure avec retour vers les éléments générateurs.

Le *benzyl-phényl-carbinol* (hydrate de stilbène) fournit environ 35 0/0 de son poids de stilbène, le reste se retrouve inaltéré.

Ainsi, dans les conditions exposées, la déshydratation est de moins en moins facile à mesure qu'on passe de la fonction alcool 1aire à la fonction alcool 3 aire.

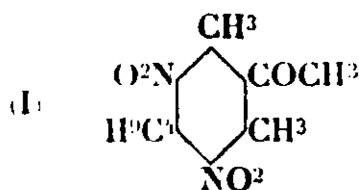
Dans la *série naphtalénique*, l'*alcool α-naphtyléthylique* 1aire a été préparé d'après Grignard. Par distillation sur HOK caustique il se comporte absolument comme l'alcool phényléthylique correspondant. La déshydratation se fait avec un R' de 90 0/0 environ.

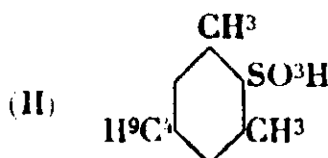
L'α-vinylnaphtalène ainsi obtenu présente les constantes suivantes : Eb_{15} : 126-128° ; $d_4^{19,5} = 1,034$, $n_D^{19,5} = 1,6436$. Il est d'ailleurs inutile de le distiller, il est pur d'emblée. Il est très sensible à la chaleur et se polymérise plus facilement encore que le styrolène, il fournit alors de belles résines dorées et transparentes. On l'a caractérisé par son picrate, jaune brun, F. 101-102° et son styphnate, de couleur plus claire.

L'alcool β-naphtyléthylique primaire se déshydrate avec la même facilité que le précédent. On obtient le dérivé vinylé correspondant qui cristallise très bien dans l'alcool aqueux et semble beaucoup moins polymérisable que l'α-vinylnaphtalène. Il donne un dibromure que nous avons fait cristalliser par l'alcool aqueux.

Sur la structure du musc-cétone.

M. A. E. Tchitchibabine, dans une communication très documentée, démontre que contrairement à l'opinion admise, le musc-cétone (I) a une formule symétrique et qu'il en est de même pour l'acide sulfonique du butylxylène (II) et du phénol correspondant obtenus par Darzens et Rost.





Dans la série des dérivés du butylxylène, les composés qui possèdent l'odeur la plus agréable ont des formules symétriques.

SÉANCE DU 22 JUILLET 1932.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont admis membres de la Société :

Mlle Blanche GRÉDY, MM. Adrien PERRET, Charles LINDER, Jacques PARROD, Raymond GREFFE.

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. R. EHLINGER, 11, quai de Louva à Ougrée (Belgique), présenté par MM. Matignon et Bouchonnet.
M. Louis FAUCHON, Pharmacien Commandant des troupes coloniales, Maison Lovera, avenue de Valescure à Saint-Raphaël (Var), présenté par MM. Picon et Fabre.
M. Raymond SÉVIN, 13, rue des Trois-Rois à Mulhouse (Haut-Rhin). présenté par MM. Battegay et Lichtenberger.

M. LE PRÉSIDENT fait part de la mort de M. le Docteur Perrier, résidant à Rennes, et adresse à la famille du défunt les sincères condoléances des membres de la Société.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Simone DROIT : *Recherches sur la graine et l'huile de Purghère ou pignon d'Inde* (Jatropha Curcas L.), thèse, Paris, 1932.
Raffaele PIRIA : *Lavori Scientifici e scritti vari*, recueillis par D. Marotta, Tipografia editrice Italia, Rome, 1932.
Dr. H. FALKENHAGEN *Elektrolyte*, chez S. Hirzel, Leipzig, 1932.
Traité de Chimie minérale, publié sous la direction de Paul PASCAL, tome VII : Glucinium, magnésium, zinc, cadmium, aluminium, gallium, indium. Elaboration des métaux légers ; liants hydrauliques ; le verre et son industrie. Masson, éditeur, Paris, 1932.

Sur la reproduction de l'oxychlorure et de l'oxybromure de plomb.

Mme N. DEMASSIEUX a pu obtenir des cristaux d'oxychlorure de plomb PbOHCl en chauffant en tube scellé une solution saturée de chlorure de plomb à des températures allant de 76 à 200°. Dans certains cas il a fallu maintenir le chauffage pendant presque 3 mois. Ces cristaux, étudiés aux rayons X (méthode de Laue), ont permis d'établir leur identité de structure avec la laurionite, minéral de même composition chimique. La densité de l'oxychlorure obtenu, ainsi que l'analyse chimique, confirment cette identité. Ils sont différents de la paralaurionite qui, tout en ayant la même composition chimique, a une structure cristallographique et une densité

différentes. Le bromure de plomb, dans des conditions analogues, a donné de l'oxybromure de plomb, PbOHBr. L'examen aux rayons X (méthode de Laue) a montré son analogie avec l'oxychlorure de plomb.

Note de laboratoire.
Sur un dispositif pour la production des cristaux.

M. René Dubrisay expose ce qui suit :

Pour obtenir la formation de cristaux dans le cas des précipités insolubles ou peu solubles, on sait qu'il importe de mélanger aussi lentement que possible les liquides réagissant. M. Dubrisay a essayé divers dispositifs permettant de réaliser cette condition : les résultats encourageants ont été obtenus au moyen d'un dispositif de tubes en H, où deux tubes verticaux sont réunis par un tube horizontal étroit. On remplit les tubes verticaux au moyen des deux solutions précipitantes, puis on verse avec précaution de l'eau distillée à la partie supérieure de ces tubes et dans la branche horizontale. Le mélange ne se fait que par diffusion, c'est-à-dire très lentement.

Mlle S. Lévy a pu, grâce à ce dispositif, obtenir des aiguilles cristallines de sulfate de baryum. Ces recherches sont poursuivies avec divers systèmes.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

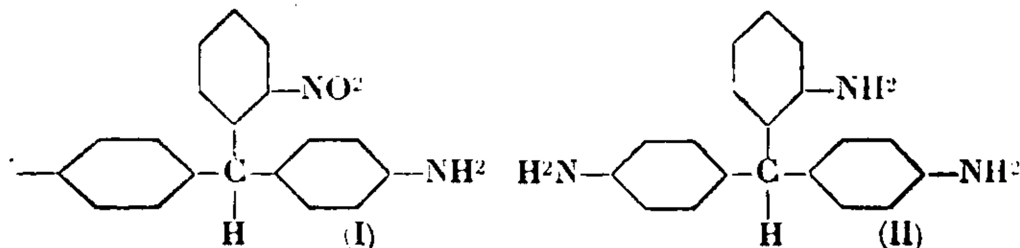
N° 139. — Sur la condensation de l'o-nitro-benzaldéhyde avec l'aniline; par I. TANASESCU et A. SILBERG.

(28.5.1932.)

Par la condensation de l'*o*-nitro-benzaldéhyde avec l'aniline, sous l'action du chlorure de zinc anhydre, il se forme 3 substances :
1° Le nitro-2-diamino-4'.4''-triphénylméthane; 2° le *p*-amino-phénylanthranile et 3° l'*o*-nitro-benzylidène-*p*-amino-phénylanthranile.

En étudiant les processus d'isomérisation photochimique des dérivés de l'*o*-nitro-benzaldéhyde, l'un de nous (1) a montré que les nitro-triphénylméthanes sont sensibles à la lumière.

Le nitro-2-diamino-4'.4''-triphénylméthane (I) nous a paru très propice à cette étude :



1. Tanasescu, ce *Bull.*, 1926 (4), t. 39, p. 1443.

La synthèse de cette substance a été tentée pour la première fois par Renouf (2) en condensant l'*o*-nitro-benzaldéhyde avec le sulfate d'aniline, sous l'action du chlorure de zinc anhydre. L'auteur, n'a pas isolé le nitro-2-diamino-4'.4''-triphénylméthane (I) comme individu chimique, mais l'a identifié indirectement par la réduction de la masse brute résultant dans la condensation, en obtenant le triamino-2.4'.4''-triphénylméthane (II) :

L'un de nous (3), en condensant l'*o*-nitro-benzaldéhyde avec l'aniline sous l'action de l'acide sulfurique concentré, a obtenu une substance fondant à 64°, qui, sous l'action de la lumière, s'isomérise dans une substance F. 151° que l'on avait considérée comme le nitro-2-diamino-4'.4''-triphénylméthane (I).

En reprenant cette étude nous avons constaté qu'en réalité, cette substance est l'*o*-nitro-benzylidène-aniline, synthétisée pour la première fois par Sachs (4) et que la substance qui résulte de l'isomérisation photochimique est l'*o*-nitroso-benzanilide, obtenue par la même voie par Sachs (4).

C'est pourquoi, nous avons repris l'étude de Renouf pour tenter d'isoler de la masse brute le nitro-2-diamino-4'.4''-triphénylméthane, (I) à l'état de pureté.

En effectuant la condensation d'après les indications de l'auteur, mais en variant les conditions de purification du produit brut de condensation, nous avons constaté que dans cette synthèse prennent naissance simultanément trois substances que nous avons réussi à séparer tant par leurs différences de solubilité dans l'acide chlorhydrique dilué à froid, que par leurs différences de solubilité dans l'alcool éthylique à 96 0/0. (Pour les détails de séparation, voir la partie expérimentale.)

Ces recherches nous ont montré que dans une solution d'acide chlorhydrique dilué, à froid, le nitro-2-diamino-4'.4''-triphénylméthane (I) se dissout seul.

Par précipitation avec des alcalis et recristallisation dans la benzine (portion 120-140°) on obtient une substance parfaitement pure, fusible à 163°.

Cette substance se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré ; par refroidissement de la solution, un chlorhydrate facilement altérable à l'air se précipite. Par oxydation avec du peroxyde de plomb, ou avec de l'eau oxygénée, en milieu acide, on obtient une intense coloration rouge. Par acétylation on obtient un dérivé diacétylé F. 222° et par benzoylation un dérivé dibenzoylé F. 140°.

Avec l'aldéhyde benzoïque on obtient un dérivé dibenzylidénique F. 178°. Par réduction on obtient le triamino-2.4'.4''-triphénylméthane, (II) F. 167-168°, obtenu aussi par Renouf qui a indiqué pour lui F. 165°.

Cette triamine engendre un chlorhydrate analogue à celui décrit par Renouf et un dérivé triacétylé fusible à 150-152°.

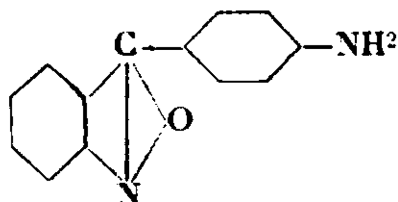
(2) E. Renouf, *D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 1305.
(3) I. Tanasescu, ce *Bull.*, 1926 (4), t. 39, p. 1718.
(4) Sachs, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 2707.

Le nitro-2-diamino-4'.4''-triphénylméthane (I) s'isomérise en solution benzénique et engendre une substance colorée en bleu, avec un caractère basique et susceptible d'être acylée. (Des recherches sont en cours.)

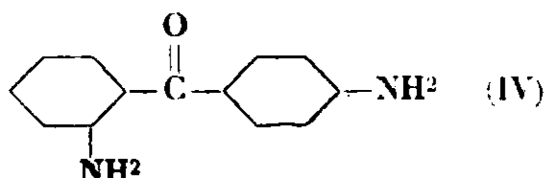
La portion qui ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique dilué à froid est constituée par deux substances à caractère basique qu'on sépare facilement grâce à leur différence de solubilité dans l'alcool éthylique à 96 0/0.

La portion facilement soluble dans l'alcool éthylique est recristallisée de la benzine (120-140°) et on obtient une substance cristalline F. 113° possédant une intense fluorescence verte dans l'alcool.

Son étude a montré que cette substance est le *p*-amino-phényl-anthranile (III) :



(III)



(IV)

En effet, par réduction elle engendre la diamino-2.4'-benzophénone (IV) : F. 129-130°, obtenue pour la première fois par Staedel (5).

L'identité de ces deux substances a été prouvée tant par l'épreuve du mélange, les données analytiques, que par l'obtention d'un même dérivé diacétylé fondant à 128°.

A cette occasion nous mentionnerons que l'observation faite par Staedel que la substance une fois fondue à 128° et solidifiée par refroidissement, fondrait ensuite à 170° ne correspond pas à la réalité. Les dérivés diacétylés obtenus soit à partir de la diamino-benzophénone (IV), comme le faisait Staedel, soit à partir de la diamino-benzophénone, comme nous les préparons, fond à 128° et ne présente pas le phénomène décrit plus haut.

Ces diamino-2.4'-benzophénones engendrent aussi des dérivés dibenzoylés identiques fondant à 193°.

Le *p*-amino-phényl-anthranile, (III) donne avec Cl^2Hg un complexe qui fond un peu au-dessus de 200°.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique à chaud et dépose par refroidissement un chlorhydrate F. 228°, hydrolysable facilement par l'eau, en mettant la base en liberté.

Par acétylation, il donne un dérivé acétylé jaunâtre F. 202° et par benzoylation, un dérivé benzoylé F. 224°.

Avec l'aldéhyde benzoïque, il donne un dérivé benzylidénique cristallisé en paillettes jaunes et fondant à 149°.

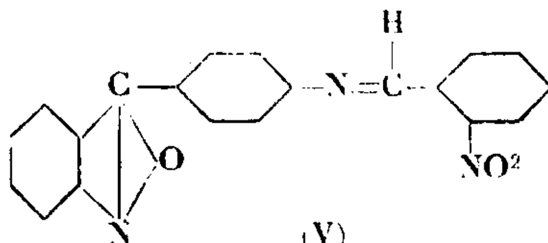
Sous l'action de la lumière, il s'isomérise et engendre une substance dont la constitution n'a pas encore été précisée.

La formation du *p*-amino-phényl-anthranile (III) dans cette condensation, sous l'action du chlorure de zinc, est analogue à la formation de chloro-2-diméthylamino-4'-phényl-anthranile dans la synthèse de Zincke (6). Cet auteur montre aussi que les *p*-amino-

(5) Staedel, *Ann. chem.*, 1894, t. **283**, p. 171.
(6) Zincke et Prentzell, *D. ch. G.*, 1906, t. **38**, p. 4116.

phényl-anthraniles mènent par réduction aux diamino-2.4-benzophénones correspondantes.

La portion insoluble dans l'alcool éthylique, recristallisée aussi de la benzine (120-140°), engendre une substance fondant à 155° et qui s'est montrée être l'*o*-nitro-benzylidène-*p*-amino-phényl-anthranile (V) :



En effet on peut obtenir la même substance par la condensation directe, en solution alcoolique, du *p*-amino-phényl-anthranile avec l'*o*-nitro-benzaldéhyde.

Par hydrolyse dans l'acide chlorhydrique dilué, on obtient les substances de départ. La phényl-hydrazine scinde la molécule et engendre la phényl-hydrazone de l'*o*-nitro-benzaldéhyde, F. 156° et le *p*-amino-phényl-anthranile.

Par benzoylation et acétylation on obtient, suivant le cas, le dérivé benzoylé, ou le dérivé acétylé du *p*-amino-phényl-anthranile.

Partie expérimentale.

Condensation de l'o-nitrobenzaldéhyde avec l'aniline

Nitro-2-diamino-4'.4''-triphénylméthane (I) : $C^{19}H^{17}N^3O^2$.

La condensation a été effectuée en général d'après les indications de Renouf (*loc. cit.*).

26 g. de sulfate d'aniline finement pulvérisés sont mélangés intimement avec 15 g. d'*o*-nitro-benzaldéhyde et 20 g. de chlorure de zinc anhydre, puis sont chauffés au B.-M. pendant 10 h. dans un vase muni d'un réfrigérant ascendant. Après ce laps de temps la masse brute est extraite avec de l'acide sulfurique dilué (10 0/0) à chaud (au B.-M.) jusqu'à épuisement.

La solution sulfurique filtrée est précipitée avec HONa à 20 0/0, en ayant soin que la solution ne s'échauffe pas lors de la neutralisation. Pendant la neutralisation la solution est fortement agitée. On filtre et le précipité parfaitement desséché est dissous dans du benzène anhydre. Dans la solution benzénique, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux, desséché. Il précipite un mélange de chlorhydrates. On filtre. Le précipité, imprégné encore de benzène, est mis en suspension dans l'eau (environ 2 litres).

On ajoute encore une petite quantité de benzène, on agite fortement dans un entonnoir à séparation et on sépare la couche benzénique de la solution aqueuse. La solution est neutralisée avec de l'ammoniaque pas trop concentré, en agitant fortement. Le nitro-

2-diamino-4'.4''-triphényl-méthane se dépose de la sorte sous la forme de flocons jaune-verdâtre. On filtre, dessèche et répète cette opération deux ou trois fois jusqu'à ce que la couche benzénique n'extraye pratiquement plus rien. Les solutions benzéniques réunies, sont gardées pour une manipulation ultérieure.

La solution aqueuse est précipitée avec de l'ammoniaque. Le précipité filtré et desséché est recristallisé dans la benzine (portion 120-140°). La substance pure est jaune et fond à 163°. Elle est facilement soluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther acétique, un peu plus difficilement dans l'alcool; elle est insoluble dans la benzine à froid, un peu plus soluble à chaud, dont on peut la recristalliser. Elle est très peu soluble dans le tétrachlorure de carbone.

Nous remarquons que pour recristalliser dans la benzine il est nécessaire de faire bouillir longtemps (environ une 1/2 heure) car la dissolution se fait très lentement.

La substance donne avec l'acide chlorhydrique dilué à froid une solution de laquelle elle ne se dépose que par neutralisation.

Analyse. — I. Subst., 0,1168 g.; CO^2, 0,3053 g.; H^2O, 0,0577 g. — Trouvé: C 0/0, 71,20; H 0/0, 5,52. — Calculé pour $C^{19}H^{17}N^3O^2$: C 0/0, 71,47; H 0/0, 5,32. — II. Subst., 0,008945 g.; N, 1,12 cm³ à 21° sous 730 mm. — Trouvé: N 0/0, 13,34. — Calculé: 13,17.

p-*Amino-phényl-anthranile* (III): $C^{13}H^{10}ON^2$.

Les solutions benzéniques réunies sont distillées à sec au B.-M. La masse brute est traitée avec de l'alcool éthylique à 96 0/0, faiblement chauffé, ce qui fait passer le *p*-amino-phényl-anthranile en solution. La partie non dissoute est filtrée et gardée pour une manipulation ultérieure. La solution alcoolique est évaporée à sec; le résidu est recristallisé de la benzine (120-140°).

On obtient de la sorte le *p*-amino-phényl-anthranile sous la forme de fines aig. jaunes F. 113°. La substance pure présente en solution alcoolique une intense fluorescence verte. Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré à froid et dans l'acide chlorhydrique dilué à chaud; par refroidissement on obtient le chlorhydrate F. 228°. La substance est généralement très soluble dans les solvants organiques usuels; elle est très peu soluble dans la benzine, surtout à froid, dont on peut la recristalliser.

Analyse. — I. Subst., 0,1324 g.; CO^2, 0,3580 g.; H^2O, 0,0515 g. — Trouvé: C 0/0, 73,74; H 0/0, 4,35. — Calculé pour $C^{13}H^{10}ON^2$: C 0/0, 74,29; H 0/0, 4,76. — II. Subst., 0,00950 g.; N, 1,165 cm³ à 19° sous 727 mm. — Trouvé: N 0/0, 13,44. — Calculé: 13,33.

o-*Nitro-benzylidène*-p-*amino-phényl-anthranile* (V): $C^{20}H^{13}O^3N^3$.

La portion insoluble dans l'alcool est recristallisée dans l'alcool éthylique. On peut la recristalliser aussi de la benzine (120-140°). Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré à froid, insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Soluble dans l'acide chlor-

hydrique dilué à chaud, dont elle précipite par refroidissement sous la forme de chlorhydrate.

La substance se présente sous la forme de cristaux jaunes fusibles à 155° et est, généralement, difficilement soluble dans les solvants organiques usuels.

Analyse. — I. Subst., 0,004090 g. ; CO^2, 0,010525 g. ; H^2O, 0,001690 g. — Trouvé : C 0/0, 70,18 ; H 0/0, 4,45. — Calculé pour $C^{20}H^{13}O^3N^3$: C 0/0, 69,97 : H 0/0, 3,79. — II. Subst., 0,0190 g. ; N^2, 1,28 cm³ à 24° sous 723 mm. — Trouvé : N 0/0, 12,58. — Calculé : 12,24.

Observation. — On obtient la même substance en procédant de la manière suivante :

0,1 g. de *p*-amino-phényl-anthranile et 0,1 g. d'o-nitro-benzaldéhyde sont dissous dans 5 cm³ d'alcool à 96 0/0 et chauffés jusqu'à l'ébullition. Après quelques minutes il se forme des cristaux qui se déposent en grande quantité par refroidissement de la solution alcoolique. L'épreuve du mélange confirme l'identité des substances.

DÉRIVÉS DU NITRO-2-DIAMINO-4'.4''-TRIPHÉNYL-MÉTHANE

Nitro-2-diacétylamino-4'.4''-triphénylméthane : $C^{23}H^{21}N^3O^4$.

0,5 g. de nitro-2-diamino-4'.4''-triphényl-méthane sont traités avec 2 g. d'anhydride acétique et une goutte d'acide sulfurique concentré. Il se produit une réaction violente et la substance passe en solution avec une coloration rouge. On chauffe au B.-M. une 1/2 h. La solution, versée dans l'eau, précipite. Le précipité est recristallisé dans l'alcool dilué et se présente sous la forme d'une poudre blanche fondant à 220° (7).

Analyse. — I. Subst., 0,1070 g. ; CO^2, 0,2670 g. : H^2O, 0,0522 g. — Trouvé C 0/0, 68,37 ; H 0/0, 5,48. — Calculé pour $C^{23}H^{21}N^3O^4$: C 0/0, 68,49 ; H 0/0, 5,21. — II. Subst., 0,008765 ; N^2, 0,83 cm³ à 23° sous 736 mm. — Trouvé : N 0/0, 10,36. — Calculé : 10,42.

Nitro-2-dibenzoylamino-4'.4''-triphényl-méthane : $C^{33}H^{25}N^3O^4$.

0.2 g. de nitro-2-diamino-4'.4''-triphénylméthane sont mis en suspension dans 10 cm³ de soude à 20 0/0, puis on ajoute 0,5 g. de chlorure de benzoyle. On agite fortement pendant une 1/2 h. Après ce laps de temps il se forme une boule qu'on recristallise dans l'alcool aqueux. La substance pure est incolore et fond à 141°. (8).

Analyse. — I. Subst., 0,1116 g. ; CO^2, 0,2869 g. ; H^2O, 0,0492 g. — Trouvé : C 0/0, 70,12 ; H 0/0, 4,93. — Calculé pour $C^{33}H^{25}N^3O^4$: C 0/0, 75,14 ; H 0/0, 4,74. — II. Subst., 0,016175 g. ; N^2, 1,125 cm³ à 18° sous 730 mm. — Trouvé : N 0/0, 7,68. — Calculé : 7,78.

(7) En général la combustion de cette substance se fait très difficilement.

(8) Les données analytiques sont en général faibles parce que la combustion de la substance est extrêmement difficile et par conséquent incomplète.

Nitro-2-dibenzylidène-amino-4'.4''-triphénylméthane : $C^{33}H^{25}N^3O^2$.

0,2 g. de nitro-2-diamino-4'.4''-triphénylméthane dissous dans 3 cm³ d'alcool à 96 0/0 sont traités par 0,2 g. d'aldéhyde benzoïque. On chauffe quelques minutes jusqu'à l'ébullition. Par refroidissement et frottement des parois, la substance se dépose très bien cristallisée. On la purifie par lavages répétés avec de l'alcool chaud qui entraîne les produits de départ. La substance pure est faiblement jaune et fond à 173°. La substance ne peut pas être recristallisée dans l'alcool car elle s'altère par ébullition dans ce solvant (9).

Analyse. — I. Subst., 0,006885 g.; CO^2, 0,020230 g.; H^2O, 0,003010 g. — Trouvé : C 0/0, 80,14; H 0/0, 4,89. — Calculé pour $C^{33}H^{25}N^3O^2$: C 0/0, 80,00; H 0/0, 5,05. — II. Subst., 0,006825 ; N^2, 0,54 cm³ à 23° sous 730 mm. — Trouvé : N 0/0, 8,53. — Calculé : 8,48.

Triamino-2.4'.4''-triphénylméthane (II) : $C^{19}H^{19}N^3$.

0,3 g. de nitro-2-diamino-4'.4''-triphényl-méthane sont traités dans un vase muni d'un réfrigérant ascendant avec 15 cm³ d'eau bouillante, 0,1 g. de chlorure d'ammonium, 2 g. de poudre de zinc et 5 cm³ d'alcool à 96 0/0. On maintient à l'ébullition pendant 2 h. 1/2 et on filtre à chaud. La solution après refroidissement et dilution, dépose la triamine. La précipitation est favorisée par frottement du vase. On recristallise dans de la benzine (120-140°). Pure, la substance est colorée faiblement en jaune et fond à 167-168°.

Elle est très soluble dans l'alcool à 96 0/0 et dans l'acide chlorhydrique dilué à froid. Par oxydation en milieu acide, elle prend une coloration jaune.

Analyse. — Subst., 0,008165 g.; N^2, 1,15 cm³ à 24° sous 718 mm. — Trouvé : N 0/0, 14,98. — Calculé pour $C^{19}H^{19}N^3$: N 0/0, 14,53.

Triacétylamino-2.4'.4''-triphénylméthane : $C^{25}H^{25}N^3O^3$.

0,2 g. de triamino-2.4'.4''-triphénylméthane traités par 2 g. d'anhydride acétique et une goutte d'acide sulfurique concentré sont chauffés au B.-M. pendant une 1/2 heure. On précipite ensuite avec de l'eau et la masse brute est recristallisée dans le benzène. Substance incolore, F. à 152°.

Analyse. — Subst., 0,005480 g.; N^2, 0,51 cm³ à 24° sous 724 mm. — Trouvé : N 0/0, 9,98. — Calculé pour $C^{25}H^{25}N^3O^3$: N 0/0, 10,12.

Comportement envers les oxydants du nitro-2-diamino-4'.4''-triphényl-méthane.

0,2 g. de substance sont dissous dans 20 cm³ d'acide chlorhydrique, puis traités par 2 à 3 cm³ d'eau oxygénée. Par échauffement, la solution devient rouge et la couleur s'intensifie jusqu'au violet. Si l'ébullition est continuée plus longtemps, l'intensité de la coloration décroît et en même temps précipite une substance brune,

(9) Cette substance est aussi résistante à la combustion.

dont la purification parfaite est en général difficile. C'est pourquoi nous avons renoncé pour le moment à l'analyser.

DÉRIVÉS DU *p*-AMINO-PHÉNYL-ANTHRANILE

p-*Acétyl-amino-phényl-anthranile* (III) : $C^{15}H^{12}N^2O^2$.

0,3 g. de *p* amino-phényl-anthranile sont traités par 3 g. d'anhydride acétique ; on ajoute une goutte d'acide sulfurique concentré et on chauffe une 1/2 h. au B.-M. Ensuite, la solution est versée dans environ 100 cm³ d'eau en agitant fortement. Il se dépose alors une substance incolore qu'on recristallise dans la benzine (120-140°). Pure, la substance est une poudre faiblement jaune fondant à 202°.

Analyse. — I. Subst., 0,004725 g. ; CO^2, 0,012870 g. ; H^2O, 0,002530 g. — Trouvé : C 0/0, 71,40 ; H 0/0, 5,99. — Calculé pour $C^{15}H^{12}N^2O^2$: C 0/0, 71,43 ; H 0/0, 4,76. — II. Subst., 0,007470 g. ; N^2, 0,7448 cm³ à 21° sous 728 mm. — Trouvé : 11,09. — Calculé : 11,11.

p-*Benzoyl-amino-phényl-anthranile* : $C^{20}H^{14}N^2O^2$.

0,5 g. de *p*-amino-phényl-anthranile sont mis en suspension dans 40 cm³ de soude à 20 0/0 et additionnés de 2 g. de chlorure de benzoyle, puis on agite fortement pendant une 1/2 h. On filtre et on recristallise dans l'alcool éthylique à 96 0/0. Le produit obtenu fond à 224°.

Analyse. — I. Subst., 0,009025 g. ; CO^2, 0,025315 g. ; H^2O, 0,00407. — Trouvé . C 0/0, 76,5 ; H 0/0, 5,04. — Calculé pour $C^{20}H^{14}N^2O^2$: C 0/0, 76,43 : H 0/0, 4,45. — II. Subst., 0,014665 g. ; N^2, 1,18 cm³ à 20° sous 733 mm. — Trouvé : N 0/0, 8,86. — Calculé : N 0/0, 8,91.

p-*Benzylidène-amino-phényl-anthranile* : $C^{20}H^{14}ON^2$.

0,2 g. de *p*-amino-phényl-anthranile dissous dans 2 cm³ d'alcool à 96 0/0 sont traités par 0,2 g. de benzaldéhyde. On maintient à l'ébullition quelques minutes. Par refroidissement la substance précipite sous la forme de paillettes jaunâtre fondant à 148-149°.

Analyse. — I. Subst., 0,006980 g. ; CO^2, 0,020660 g. ; H^2O, 0,002935 g. — Trouvé : C 0/0, 80,73 ; H 0/0, 4,70. — Calculé pour $C^{20}H^{14}ON^2$: C 0/0, 80,54 : H 0/0, 4,69. — II. Subst., 0,00963 g. ; N^2, 0,8526 cm³ à 20° sous 722 mm. — Trouvé : N 0/0, 9,80. — Calculé : N 0/0, 9.39.

Diamino-2.4'-benzophénone : $C^{13}H^{12}ON^2$.

0,2 g. de *p*-amino-phényl-anthranile sont traités par 10 cm³ d'eau bouillante : on ajoute 1,5 g. de poudre de zinc, 0,1 g. de chlorure d'ammonium et 5 cm³ d'alcool éthylique à 96 0/0. On maintient à l'ébullition (avec réfrigérant) pendant 2 h. et on filtre à chaud. La solution filtrée, qui contient presque la totalité de l'amine, dépose la substance, par refroidissement. (Il est préférable de la filtrer après plusieurs heures.) On la recristallise dans la benzine (120-140°).

La substance est jaunâtre, cristalline et fond à 129-130°. Elle a un caractère basique prononcé ; elle est très soluble dans l'alcool éthylique à 96 0/0.

Analyse. — I. Subst., 0,1197 g. ; CO^2, 0,3238 g. ; H^2O, 0,0503 g. — Trouvé : C 0/0, 73,78 ; H 0/0, 4,72. — Calculé pour $C^{13}H^{12}ON^2$: C 0/0, 73,58 ; H 0/0, 5,66. — II. Subst., 0,00742 g. ; N^2, 0,94 cm³ à 24° sous 725 mm. — Trouvé : N 0/0, 13,61. — Calculé : N 0/0, 13,21.

DÉRIVÉS DE L'*o*-NITRO-BENZYLIDÈNE-*p*-AMINO-PHÉNYL-ANTHRANILE (V).

Action de la phényl-hydrazine. — Une petite quantité de substance dissoute dans l'acide acétique, additionnée de quelques gouttes de phényl-hydrazine et d'une goutte d'acide chlorhydrique concentré, donne après une courte ébullition et dilution ultérieure, l'hydrazone de l'*o*-nitro-benzaldéhyde F. 156°.

Dans la solution filtrée le *p*-amino-phényl-anthranile (III) se dépose après 12 h. environ.

Action de l'acide chlorhydrique dilué. — En faisant bouillir pendant 1 h. 0,1 g. de substance avec de l'acide chlorhydrique dilué et en neutralisant ultérieurement avec de l'ammoniaque, on obtient le *p*-aminophényl-anthranile.

Action da chlorure de benzoyle. — Par benzoylation (voir la benzoylation du *p*-amino-phényl-anthranile) on obtient le *p*-benzoyl-amino-phényl-anthranile, F. 224°.

Action de l'anhydride acétique. — Par acétylation (voir l'acétylation du *p*-amino-phényl-anthranile) on obtient le *p*-acétyl-amino-phényl-anthranile fondant à 202°.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 140. — Synthèse de quelques β.β-furylalcoyl- et furyl-aryl-propiophénones paraaubstituées; par MM. Nicolas MAXIM et J. ANGELESCO.

(12.6.1932.)

Les recherches exposées dans le présent mémoire ont eu pour objet l'étude de la réaction entre les composés organomagnésiens et quelques furalacétophénones substituées dans le noyau benzénique et de rechercher l'influence de la nature des radicaux sur le sens de la réaction et sur le rendement.

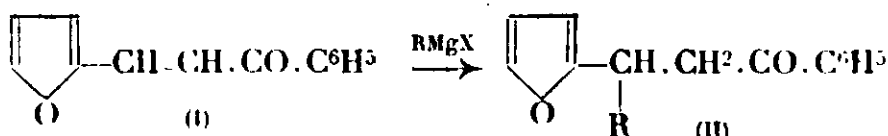
Les résultats trouvés ont montré que la réaction se fait toujours en conformité avec l'hypothèse de Thiele, pour donner des cetones saturées et non pas des alcools non saturés.

Le chlore et le brome favorisent la réaction mieux que le méthyle.

I. PARTIE THÉORIQUE.

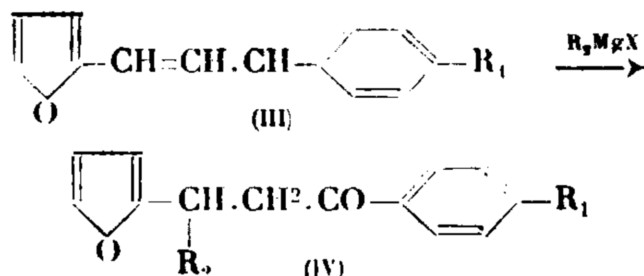
L'un de nous (1) a trouvé que la furalacétophénone (I) réagit avec les composés organomagnésiens mixtes, pour donner exclusivement des cétones saturées (II), conformément au schéma :

(1) N. MAXIM, *Bull. Soc. chim. de Roumanie*, 12e année, n° 1-2.



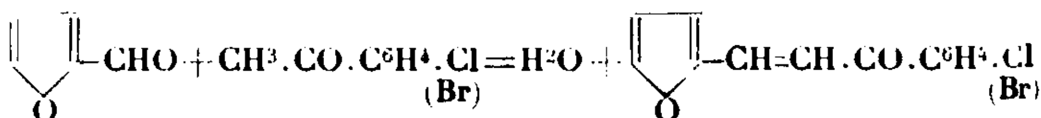
L'addition a lieu aux extrémités du système conjugué, en conformité avec l'hypothèse de Thiele. La réaction se fait donc de la même manière que dans le cas de la benzalacétophénone (2), du benzalcamphre (3), du furalcamphre (4), de la furalmenthone (5) et de la furalcétone (6).

Nous avons essayé de faire réagir les composés organomagnésiens mixtes sur les cétones α-β-non-saturées (III) suivantes : paraméthyl-acétophénone ($R_1 = CH^3$), para-chloro-acétophénone ($R_1 = Cl$) et parabromo-acétophénone ($R_1 = Br$). La réaction se fait de la même manière et on obtient avec un bon rendement (70-90 0/0), des cétones saturées — β.β-furylalcoyl- et furylaryl-propiophénones parasubstituées (IV), conformément au schéma :



La fural-paraméthyl-acétophéuone a été déjà préparée par Kostaneckl et Podrajanski (7), en faisant réagir le furfurol sur la paraméthyl-acétophénone. Nous avons simplifié la méthode.

La fural-*p*-chloro-acétophénone et la fural-*p*-bromo-acétophénone ne sont pas encore connues. Nous les avons obtenues, par la méthode de Kostanecki modifiée par nous, en faisant réagir le fur furol sur la *p*-chloro-acétophénone et sur la *p*-bromo-acétophénone. d'après la réaction :



Presque toutes les cétones saturées, décrites dans ce mémoire, ont donné des semlcarbazones, ce qui prouve que dans la réaction étudiée par nous il se forme exclusivement des cétones saturées et non pas des alcools non saturés, comme dans d'autres cas (8).

(2) Kohler, *Am. Chem. J.*, 1904, t. **31**, p. 642 ; 1905, t. **34**, p. 158. — Mme Ramart et Albesco, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 128.

(3) Haller et Bauer, *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 971 ; 1908, t. **146**, p. 717.

(4) Mlle Wolff, *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1357.

(5) Boedker, *Centralblatt*, 1927, t. **2**, p. 289.

(6) N. Maxim, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1931, t. **49**, p. 887.

(7) Kostanecki et Podrajanski, B. 29, p. 2248. — Beilstein, t. **3**, p. 728.

(8) Courtot. Le magnésium en chimie organique, 1926, p. 308.

II. Partie expérimentale.

Préparation de la fural-paraméthyl-acétophénone : $C^{14}H^{12}O^{2}$.

La fural-paraméthyl-acétophénone a été préparée d'après la méthode indiquée par Kostanecki et Podrajanski (9), en faisant réagir le furfurol sur la *p*-méthyl-acétophénone, en présence de soude caustique diluée. La méthode a été légèrement modifiée. On mélange 96 g. de furfurol, 134 g. de *p*-méthyl-acétophénone et 500 g. d'alcool. On ajoute ensuite 60 g. d'hydroxyde de sodium dilué (10 0/0). On laisse le ballon pendant une heure à la température ordinaire. La fural-*p*-méthyl-acétophénone formée se dépose au fond du ballon, en beaux cristaux prismatiques. On essore les cristaux, on les lave à l'eau, ensuite à l'alcool et on les fait recristalliser dans l'alcool (P. F. 67°). R[t] 175 g.

Préparation de la fural-p-chloro-acétophénone : $C^{13}H^{9}O^{2}Cl$.


$C^{4}H^{3}O\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}Cl$ (*p*).

La fural-*p*-chloro-acétophénone a été préparée de la même manière. On mélange 96 g. de furfurol, 154 g. de parachloro-acétophénone et 500 g. d'alcool. On ajoute 60 g. d'hydroxyde de sodium 10 0/0. La solution prend une coloration brune et la fural-*p*-chloro-acétophénone formée se dépose en beaux cristaux, au fond du ballon. On la fait recristalliser dans l'alcool. R[t] 180 g. Les cristaux, de couleur jaune, fondent à 78°. Cette cétone n'était pas encore connue.

Analyse. — 0,1061 g. matière; 0,2606 g. CO^{2}; 0,0400 g. $H^{2}O$. — 0,2824 g. matière; 0,1688 g. ClAg. — Trouvé : C 0/0, 66,98; H 0/0, 4,18; Cl 0/0, 14,79. — Calculé pour $C^{13}H^{9}O^{2}Cl$: C 0/0, 67,09; H 0/0, 3,87; Cl 0/0, 15,26.

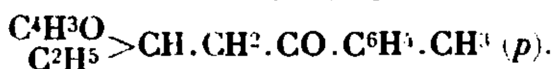
Préparation de la faral-p-bromo-acétophénone : $C^{13}H^{9}O^{2}Br$.


$C^{4}H^{3}O\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}Br$ (*p*).

La fural-*p*-bromo-acétophénone a été obtenue de la même manière que la fural-parachloro-acétophénone. On la fait recristalliser dans l'alcool. Cristaux jaunes. Point de fusion 81°.

Analyse. — 0,1058 g. matière; 0,2172 g. CO^{2}; 0,0326 g. $H^{2}O$. — 0,2698 g. matière; 0,1806 g. BrAg. — Trouvé : C 0/0, 55,99; H 0/0, 3,42; Br 0/0, 28,48. — Calculé pour $C^{13}H^{9}O^{2}Br$: C 0/0, 56,31; H 0/0, 3,25; Br 0/0, 28,88.

β.β-Furyléthyl-p-méthyl-propiophénone : $C^{16}H^{18}O^{2}$.


$\frac{C^{4}H^{3}O}{C^{2}H^{5}}{>}CH.CH^{2}.CO.C^{6}H^{4}.CH^{3}$ (*p*).

On fait l'organomagnésien comme d'habitude à partir de 60 g. de bromure d'éthyle, 12 g. de magnésium et 200 g. d'éther anhydre. On ajoute ensuite, goutte à goutte, 45 g. de fural-*p*-méthyl-acéto-

(9) B. 29, p. 2248, Beilstein, t. 3, p. 728.

phénone dans 200 g. d'éther anhydre. La réaction est lente et se passe à la température ordinaire. Le complexe magnésien qui prend naissance, se dépose au fond du ballon et la solution éthérée prend une coloration jaune foncée. On décompose par de l'acide sulfurique à 20 0/0, après un chauffage de 4 heures au B.-M. et un repos de 12 heures à la température ordinaire. On lave la solution éthérée au bicarbonate de sodium, puis à l'eau, on la sèche sur du sulfate de sodium, on chasse l'éther et on distille le résidu dans le vide. On obtient 50 g. de β.β-furyléthyl-*p*-méthylpropiophénone bouillant à 175° sous 11 mm. C'est un liquide faiblement jaune, à odeur agréable.

Analyse. — 0,0972 g. matière ; 0,2827 g. CO^2 ; 0,0665 g. H^2O. — Trouvé. C 0/0, 79,32 ; H 0/0, 7,61. —Calculé pour $C^{16}H^{18}O^2$: C 0/0, 79,33 ; H 0/0, 7,44.

On obtient facilement la semicarbazone de la β.β-furyl-éthyl-paraméthyl-propiophénone. On dissout dans la plus petite quantité d'eau possible, 2 g. de chlorhydrate de semicarbazide et 1,2 g. de carbonate de potassium. On ajoute ensuite 2 g. de cétone et 20 g. d'alcool. On filtre le chlorure de potassium et on laisse la solution pendant 24 heures à la température ordinaire. Puis on laisse évaporer le liquide dans un cristallisoir, on sépare le produit solide, on le lave à l'eau et on le fait recristalliser dans l'alcool. On obtient de fines aiguilles fondant à 152°.

Analyse de la semicarbazone. — 0,1184 g. matière; 0,2951 g. CO^2; 0,0770 g. H^2O. — 0,1118 g. matière ; P = 762 mm.; T = 18°; V = 13.3 cm³. — Trouvé : C 0/0, 68,02; H 0/0, 7,22; N 0/0, 13,72. — Calculé pour $C^{17}H^{21}O^2N^3$: C 0/0, 68,22; H 0/0 7,02; N 0/0 14,04.

β.β-Furylméthyl-p-méthyl-propiophénone : $C^{15}H^{16}O^2$.


$$\begin{matrix}C^4H^3O\\CH^3\end{matrix}>CH.CH^2.CO.C^6H^4.CH^3\ (p).$$

On l'obtient de la même manière à partir de : 1/2 mol. d'iodure de méthyle, 12 g. de magnésium, 45 g. de furalméthylacétophénone (para) et 300 g. d'éther anhydre. La β.β-furylméthyl-*p*-méthyl-propiophénone obtenue est un liquide jaune, bouillant à 170° sous 12 mm. Rendement 50 0/0.

Analyse. — 0,1196 g. matière; 0,3463 g. CO^2; 0,0802 g. H^2O. — Trouvé : C 0/0 78,96; H 0/0, 7,45. — Calculé pour $C^{15}H^{16}O^2$: C 0/0, 78,94 ; H 0/0. 7,02.

La semicarbazone a été obtenue de la même façon que dans le cas précédent. Point de fusion 166°.

Analyse de la semicarbazone. — 0,1029 g. matière; P = 760 6 mm; T = 24°; V = 13,3 cm³ — Trouvé : N 0/0, 14,44. — Calculé pour $C^{16}H^{19}O^2N^3$; N 0/0, 14,73.

β.β-Furylisopropyl-paraméthyl-propiophénone : $C^{17}H^{20}O^2$.


$$\begin{matrix}C^4H^3O\\(CH^3)^2.CH\end{matrix}>CH.CH^2.CO.C^6H^4.CH^3\ (p).$$

On l'obtient de la même manière à partir de : 1/2 mol. de bromure d'isopropyle, 12 g. de magnésiuum, 45 g. de furalparaméthyl-

acétophénone et 300 g. d'éther anhydre. La β.β-furylisopropyl-*p*-méthyl-propiophénone obtenue est un liquide de couleur faiblement jaune, qui bout à 188° sous 13 mm. Rendement 80 0/0.

Analyse. — 0,1311 g. matière ; 0,3800 g. CO^2 ; 0,0942 g H^2O. — Trouvé : C 0/0, 79,06 ; H 0/0, 7,98. — Calculé pour $C^{17}H^{20}O^2$: C 0/0 79,69 ; H 0/0, 7,81,

La semicarbazone de la β.β-furylisopropyl-*p*-méthylpropiophénone a été obtenue de la même manière que dans les cas précédents. Point de fusion 148°.

Analyse de la semicarbazone. — 0,0534 g. matière ; T = 24° ; P = 758,2 mm. ; V = 6,3 cm³. — Trouvé : N 0/0, 13,13. — Calculé pour $C^{18}H^{23}O^2N^3$: N 0/0, 13,41.

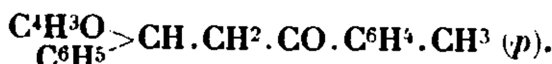
β.β-*Furylisobutyl-p-méthyl-propiophénone* : $C^{18}H^{22}O^2$.



On l'obtient de la même manière à partir de : 12 g. de magnésium, 1/2 mol. de bromure d'isobutyle, 45 g. de fural-*p*-méthyl-acétophénone et 300 g. d'éther anhydre. La β.β-furylisobutyl-para-méthyl-propiophénone obtenue bout à 191° sous 12 mm. C'est un liquide d'une couleur jaune citron. Rendement 70 0/0.

Analyse. — 0,1610 g. matière ; 0,4748 g. CO^2 ; 0,1148 g. H^2O. — Trouvé C 0/0, 80,42 ; H 0/0, 7,92. — Calculé pour $C^{18}H^{22}O^2$: C 0/0, 80,00 ; H 0/0, 8,15.

β.β-*Furylphényl-p-méthyl-propiophénone* : $C^{20}H^{18}O^2$.

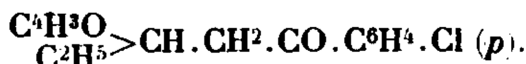


La réaction se fait de la même manière. On emploie : 80 g. de bromure de phényle, 12 g. de magnésium, 45 g. de fural-*p*-méthyl-acétophénone et 300 g. d'éther anhydre. La β.β-furylphényl-*p*-méthyl-propiophénone ainsi obtenue bout à 252° sous 19 mm. Rendement 80 0/0. — Après quelque temps elle se prend en une masse solide, qui fond à 64°.

Analyse. — 0,2624 matière ; 0,6120 g. CO^2 ; 0,1122 g. H^2O. — Trouvé : C 0/0, 82,46 ; H 0/0, 6,16. — Calculé pour $C^{20}H^{18}O^2$: C 0/0, 82,75 ; H 0/0, 6,20.

La semicarbazone n'a pas pu être obtenue.

β.β-*Furyléthyl-p-chloro-propiophénone* : $C^{15}H^{15}O^2Cl$.



On fait d'abord l'organomagnésien à partir de 60 g. de bromure d'éthyle, 12 g. de magnésium et 159 g. d'éther anhydre. On dissout ensuite 40 g. de fural-*p*-chloro-acétophénone dans 200 g. d'éther anhydre. On ajoute, goutte à goutte, cette solution pendant une heure. Au fond du ballon se forme un petit dépôt grisâtre et la solution éthérée prend une coloration brune. La β.β-furyléthyl-*p*-

chloro-propiophénone obtenue bout à 197° sous 10 mm. C'est un liquide jaune, à odeur aromatique. Rendement 95 0/0.

Analyse. — 0,1326 g. matière; 0,3325 g. CO^2; 0,0697 g. H^2O. — 0,4155 g. matière; 0,2210 g. ClAg. — Trouvé : C 0/0, 68,39; H 0/0, 5,84; Cl 0/0, 13,16. — Calculé pour $C^{15}H^{13}O^2Cl$: C 0/0, 68,57; H 0/0, 5,71 ; Cl 0/0, 13,52.

On peut obtenir la semicarbazone comme suit : on dissout 5 g. de chlorhydrate de semicarbazide dans la pl s petite quantité d'eau possible, on ajoute 3 g. de carbonate de potassium, puis une solution de β.β-furyléthyl-*p*-chloro-propiophénone (5 g.) dans 50 g. d'alcool. On filtre le chlorure de potassium, et on laisse reposer la solution pendant 3 jours. On laisse évaporer ensuite le liquide dans un cristallisoir, on essore le produit solide, on le lave plusieurs fois à l'eau et on le faitre cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi de beaux cristaux, fondant à 118°.

Analyse. — 0,3070 g. matière; 0,1350 g. ClAg. — 0,130 g. matière; P = 753 mm.; T = 16°; V = 15,3 cm³. — Trouvé : Cl 0/0 10,87; N 0/0, 13,50. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^2N^3Cl$: Cl 0/0, 11,11; N 0/0, 13,14.

β.β-*Furyléthyl-p-bromo-propiophénone* : $C^{15}H^{15}O^2Br$.



$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right>CH.CH^2.CO.C^6H^4.Br\ (p).$$

La β.β-furyléthyl-*p*-bromo-propiophénone a été obtenue de la même manière que la β.β-furyléthyl-parachloro-propiophénone. On emploie : 60 g. de bromure d'éthyle, 12 g. de magnésium, 150 g. d'éther anhydre et 40 g. de fural-parabromo-acétophénone dans 200 g. d'éther anhydre. Le réaction est plus énergique que dans le cas précédent. La cétone bout à 207° sous 10 mm. Rendement 95 0/0.

Analyse. — 0,1190 g. matière; 0,2550 g. CO^2; 0,0536 g. H^2O. — 0,3395 g. matière; 0,2044 g. BrAg. — Trouvé : C 0/0, 58,44; H 0/0, 5,00; Br 0/0, 25,62. — Calculé pour $C^{15}H^{15}O^2Br$: C 0/0, 58,63; H 0/0, 4,88; Br 0/0, 26,06.

Pour obtenir la semicarbazone, on dissout dans la plus petite quantité d'eau possible, 5 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 3 g. de carbonate de potassium. On dissout, d'autre part, 5 g. de β.β-furyléthyl-*p*-bromo-propiophénone dans 100 g. d'alcool. On ajoute cette nouvelle solution, on agite énergiquement, on filtre le chlorure de potassium et on laisse reposer le ballou, pendant 4 jours, à la température ordinaire. Ensuite ou laisse évaporer le liquide dans un cristallisoir et on fait recristalliser le résidu dans l'alcool. On obtient de beaux cristaux fondant à 138°.

Analyse de la semicarbazone. — 0,1022 g. matière; P = 756 mm., T — [illegible]; V = 10 cm³. — 0,1615 g. matière; 0,0829 g. BrAg. — Trouvé : N 0/0 11,24; Br 0/0, 21,84. — Calculé pour : $C^{16}H^{18}O^2N^3Br$: N 0/0, 11,54; Br 0/0, 21,98.

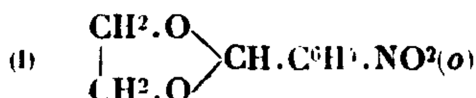
(Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université de Bucarest (Roumanie.)

N° 141. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés des o-nitro-benzylidène-acétals. VI (1). Sur la constitution des substances résultant de l'isomérisation photochimique des o-nitro-benzylidène-acétals; par Ioan TANASESCU et Eugen MACOVSKI.

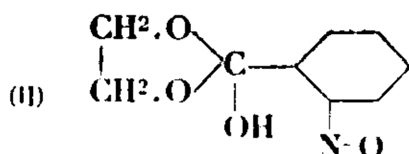
(14.6.1932.)

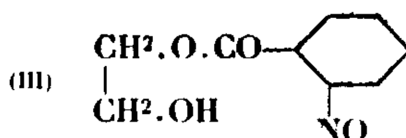
Par l'insolation des *o*-nitro-benzylidène-acétals on obtient des substances dont la structure est difficile à établir sans ambiguïté. Leur comportement chimique nous autorise à admettre que ces substances sont capables de réagir sous deux formes tautomères.

Dans une série d'études, nous avons montré le comportement photochimique des acétals cycliques *o*-nitro-benzylidéniques. Le représentant le plus simple de ces substances est l'o-nitro-benzylidène-glycol (2) (I) :



Sous l'action de la lumière, ces substances s'isomérisent et engendrent des dérivés nitrosés. Quant à la structure de ces isomères — dans le cas le plus simple (I) — deux formules sont possibles : l'une cyclique : *o*-nitroso-C-oxy-benzylidène-glycol (II), et l'autre, à chaîne ouverte : mono-*o*-nitroso-benzoate de glycol (III) :





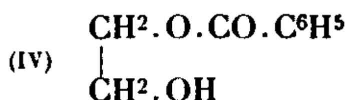
Ces possibilités ont été discutées à l'occasion de l'étude du comportement photochimique du di-*o*-nitro-benzylidène-penta-érythrite-spirane (3) et de l'o-nitro-benzylidène-glycol (2).

Pour trancher entre ces deux structures, nous avons tenté de méthyler les produits obtenus par isomérisation photochimique, car en étudiant les produits provenant de l'hydrolyse de ces dérivés méthylés, on aurait pu élucider le problème. Malheureusement, par méthylation nous n'avons pas réussi à obtenir des substances pures. C'est pourquoi nous avons cherché à établir la constitution de ces substances par voie indirecte. En observant que ces isomères n'accusent pas la réaction de Stephan (4), caractéristique pour les alcools primaires, nous avons conclu que la structure la plus plausible semble être une structure cyclique du type (II).

(1) Voir la note V. I. Tanasescu et E. Macovski, *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. 47, p. 457.
(2) I. Tanasescu et H. Tanasescu, *Bull. Soc. Sciences de Cluj*, 1925, t. 2, p. 369.
(3) I. Tanasescu, *Bull. Soc. Sciences de Cluj*, 1924, t. 2, p. 111.
(4) Stephan, *J. prakt. Chem.*, 1899 (2), t. 60, p. 248.

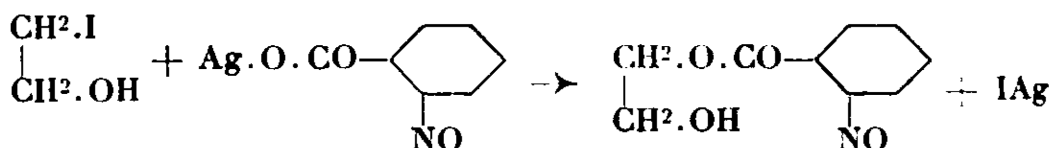
L'importance des substances du type (II) a été discutée dans le mémoire cité ci-dessus (3).

Cette question a été reprise tout récemment par E. Bamberger et F. Elger (5). A cette occasion, F. Elger observe que la réaction de Stephan est aussi négative dans le cas du mono-benzoate de glycol (IV), dont la formule est parfaitement établie, de sorte que cette réaction s'est montrée insuffisante pour trancher entre les structures (II) et (III).



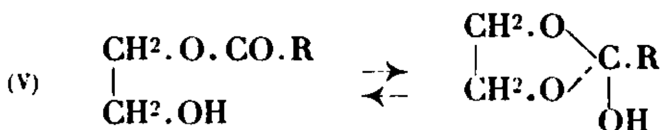
C'est pourquoi ces auteurs ont entrepris de synthétiser directement la substance (III) pour voir si celle-ci est identique avec l'isomère obtenu par voie photochimique à partir de (I).

La synthèse a été effectuée en condensant l'iodhydrine du glycol avec l'o-nitroso-benzoate d'argent :



L'identité a été complètement établie. On a prouvé aussi l'identité de leurs dérivés benzoylés. Il en résulte donc que la structure de cet isomère est (III) et non pas (II), comme nous l'avions admis à cause de la réaction négative de Stephan.

Malgré cette preuve synthétique, le problème n'était pas définitivement résolu, car il restait la possibilité d'une tautomérie d'après le schéma (V) :

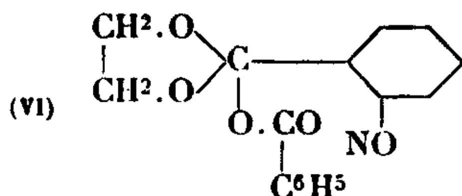


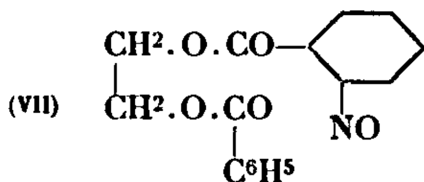
C'est ce que Bamberger et Elger firent d'ailleurs observer eux-mêmes (5).

En reprenant cette question nous sommes arrivés à des résultats analogues à ceux obtenus par E. Bamberger et F. Elger.

Au lieu d'entreprendre la synthèse de l'isomère obtenu par voie photochimique à partir de (I), nous avons effectué la synthèse de son dérivé benzoylé. L'avantage de l'interprétation est évident : si dans le cas de la synthèse de E. Bamberger et F. Elger on pouvait — à juste raison — admettre une possibilité de tautomérie d'après le schéma (V), provoquée tout simplement par la mobilité de l'atome d'hydrogène, dans le cas du dérivé benzoylé cette isomérisation est beaucoup plus difficile à admettre. La structure du dérivé benzoylé dans le cas typique, serait (VI) ou (VII), suivant la formule (II) ou (III) qu'on attribue à la substance de base :

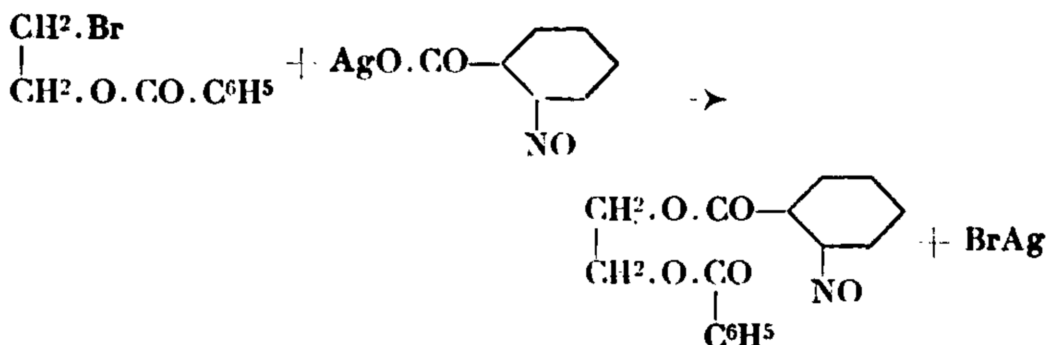
(5) E. Bamberger et F. Elger, *Ann. Chem.*, 1929, t. 475, p. 288.





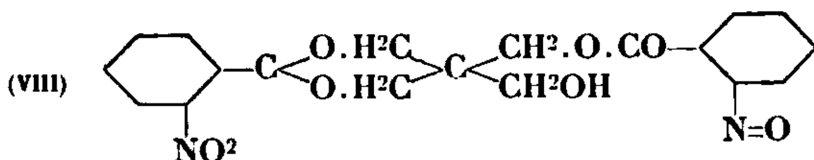
On voit qu'un rapport de tautomérie entre (VI) et (VII) est difficile à admettre.

Or, par la condensation de la bromhydrine du glycol benzoylé avec l'*o*-nitroso-benzoate d'argent, on obtient un dérivé benzoylé qui est en tous points identique au dérivé obtenu par benzoylation directe de l'isomère obtenu par voie photochimique à partir de l'o-nitro-benzylidène-glycol (I). Le schéma de la synthèse est :

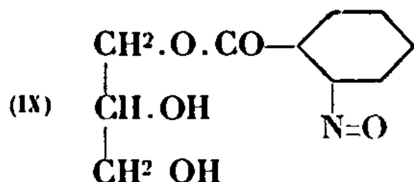


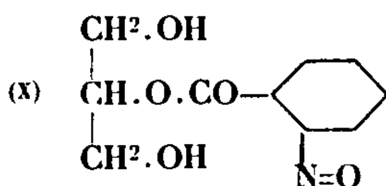
Il en résulte donc que la structure la plus adéquate des substances formées par isomérisation photochimique des *o*-nitro-benzylidène-acétals est du type (III) à chaîne ouverte.

Dans ce cas les formules données par nous à l'occasion des études faites dans cette direction doivent être modifiées. Dans le cas du di-o-nitro-benzylidène-pentaérythrite-spirane (3) la structure de l'isomère photochimique sera (VIII) :



Dans le cas des polyols la question se complique. En effet, à partir de l'o-nitro-benzylidène-glycérine (6), deux formules sont possibles pour l'isomère obtenu par insolation : (IX) et (X).

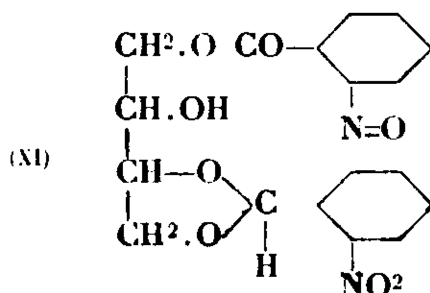




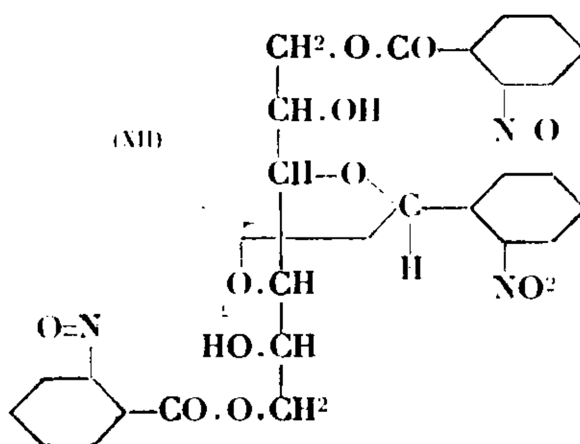
Vu la vitesse de formation beaucoup plus grande des éthers-sels primaires, nous considérons comme plus probable la structure (IX). (Des recherches sont en cours).

(6) I. Tanasescu et E. Macovski, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 1022.

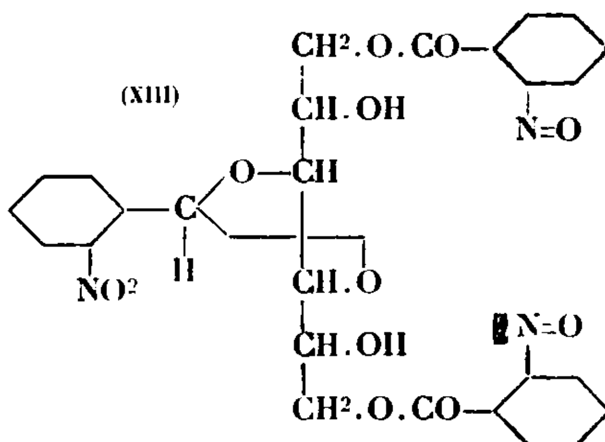
Pour les mêmes raisons à partir de la di-*o*-nitro-benzylidène-érythrite (2) on obtient (XI) :



à partir de tri-o-nitro-benzylidène-mannite (7) on obtient (XII):



et à partir du tri-*o*-nitro-benzylldène-sorbite (1) on obtient (XIII) :



Les dérivés benzoylés ont les structures correspondantes.

Quoique les synthèses effectuées plaident pour une structure à chaîne ouverte (III), une possibilité de tautomérie d'après le schéma (V) ne nous paraît pas cependant définitivement exclue.

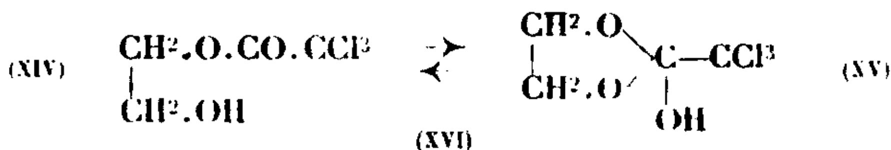
En effet nombre d'auteurs (8), pour expliquer la migration du

(7) I. Tanasescu et Macovski, *Bull.*, 1930, t. 47, p. 86.

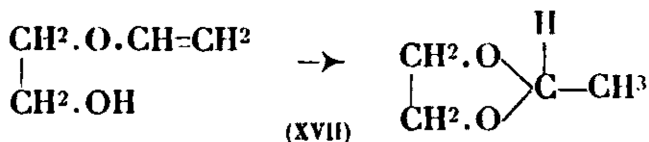
(8) E. Fischer, M. Bergmann et W. Lipschitz, *D. ch. G.*, 1918, t. 51, p. 45. — E. Fischer, *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1621. — H. Hibbert et N. Carter, *Am. Chem. Soc.*, 1929, t. 51, p. 1607.

groupe acyle dans les polyols, admettent comme très probable une forme intermédiaire, cyclique, du type (II).

Tout récemment H. Hibbert et M. Greig (9) ont montré que le trichlor-acétyl-glycol (XIV) existe seulement sous la forme cyclique (XV), tandis que H. Meerwein et H Sönke (10) ont prouvé que dans ce cas il s'agit d'une tautomérie nettement démontrée et qu'on exprime par le schéma (XVI) :



L'observation de H. Hill et L. Pidgeon (11), qui ont montré que le mono-vinyl-glycol se transforme facilement dans un acétal cyclique d'après le schéma (XVII), est aussi intéressante :



Il s'ensuit donc que les méthodes physico-chimiques seraient plus indiquées que les méthodes chimiques pour élucider cette question de structure.

Mais quelle que soit la structure des isomères obtenus par l'insolation des o-nitro-benzylidène-polyols, le processus photochimique des *o*-nitro-benzylidène-polyols donne la possibilité *d'acylation partielle des polyols*. L'oxydryle voisin du radical *o*-nitro-benzoyle mis en liberté par isomérisation photochimique est capable d'engendrer de nouvelles réactions spécifiques.

Ce fait nous semble d'une certaine importance dans l'étude des glucides.

Partie expérimentale.

La bromhydrine du glycol a été préparée d'après les indications de Demole (12).

La bromhydrine du glycol monobenzoylé a été préparée d'après les indications de K. Auwers et E. Bergs (13).

o-Nitrosobenzoate d'ammonium.

Cette substance a été préparée par G. Heller (14) à partir du nitrile de l'acide *o*-nitro-mandélique.

(9) H. Hibbert et M. Greig, *Canadian J. Res.*, 1931, t. 4, p. 254.
(10) H. Meerwein et H. Sönke, *D. ch. G.*, 1931, t. 64, p. 2375.
(11) H. Hill et L. Pidgeon, *Am. Chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 2718. — Voir aussi : H. Hill, *Am. Chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 2725.
(12) E. Demole, *D. ch. G.*, 1876, t. 9, p. 48.
(13) K. Auwers et E. Bergs, *Ann. Chemie*, 1904, t 332, p. 209.
(14) G. Heller, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 2338.

Nous avons trouvé une méthode de préparation, qui nous semble beaucoup plus commode :

3 g. d'acide *o*-nitroso-benzoïque (obtenu par l'insolation de l'*o*-nitro-benzaldéhyde) (15) suspendus dans 5 cm³ d'eau, sont traités avec 2,5 cm³ d'ammoniaque conc. (25 0/0). L'acide se dissout avec échauffement. La solution (brun verdâtre) est évaporée à sec dans un dessiccateur à vide muni de SO^4H^2 conc. La masse cristalline est lavée 2 à 3 fois avec de petites quantités d'alcool éthylique à 95 0/0, qui entraîne les impuretés. Il reste de la sorte de l'o-nitroso-benzoate d'ammonium sous la forme de cristaux blancs, facilement solubles dans l'eau — avec une coloration verte; peu soluble dans l'alcool éthylique à 95 0/0.

Analyse.—La substance a été distillée avec du HONa et l'ammoniaque recueilli dans ClH titré. — I. Subst., 0,1100 g.; neutralise 0,0231 g. ClH.— Trouvé : NH^4 0/0, 10,35. — II. Subst., 0,1552 g.; neutralise 0,0328 g. ClH. — Trouvé : NH^4 0/0, 10,42. — Calculé pour $C^7H^8O^3N^2$: NH^4 0/0, 10,71.

o-*Nitroso-benzoate d'argent.*

7 g. d'*o*-nitroso-benzoate d'ammonium, dissous dans 250 cm³ d'eau, sont traités par 7 g. d'azotate d'argent dissous dans 100 cm³ d'eau. Le benzoate d'argent précipite sous forme amorphe, blanc et très peu soluble dans l'eau. On filtre et on dessèche. Par échauffement le sel se décompose violemment.

Analyse. —(Méthode de Volhard). — I. Subst., 0,2250 g.; Sol. $SCNNH^4$, *n*/10 8,66 cm³. — Trouvé : Ag 0/0, 41,54. — II. Subst., 0,1591 g.; Sol. $SCNNH^4$, *n*/10 6,07 cm³. — Trouvé : Ag 0/0, 41,20. — Calculé pour $C^7H^4O^3NAg$: Ag 0/0, 41,96.

1-Benzoyl-2-nitroso-benzoyl-glycol (VII).

On a procédé en général d'après les indications de Wurtz (16).

7,8 g. de bromhydrine monobenzoylée du glycol et 8,6 g. de benzoate d'argent sont chauffés dans un ballon muni d'un réfrigérant à air, à 70-80° pendant une heure, dans un thermostat. On continue ensuite le chauffage 12 heures à 60-65°, en ayant soin d'agiter de temps en temps. Le contenu du vase se transforme dans une pâte vert brun. Après refroidissement, on traite le contenu du ballon par 50 cm³ d'alcool éthylique à 95 0/0 froid: on agite bien et on filtre. La masse restée sur le filtre est lavée plusieurs fois avec de petites quantités d'alcool éthylique à 95 0/0 froid. On enlève de la sorte la plus grande partie des impuretés.

La masse est ensuite extraite plusieurs fois, jusqu'à épuisement, par de petites quantités d'alcool éthylique à 95 0/0, à l'ébullition. Les solutions alcooliques, réunies, sont évaporées. Il se dépose en grande quantité d'une substance blanche qui, par recristallisation dans la benzine (70-100°), se purifie parfaitement, et fond à 112-

(15) G. Ciamician et P. Silber, *D. ch. G.*, 1901, t. 34. p. 2042.
(16) Wurtz, *Ann. Chim. Phys.*, 1859 (3), t. 55, p. 436.

113° (17). Elle est absolument identique à la substance obtenue par l'un de nous (2) par la benzoylation directe de l'isomère obtenu par l'insolation de l'*o*-nitro-benzylidène-glycol.

Analyse. — Subst., 0,01443 g. N^2, 0,62 cm^3 à 20° et 731 mm. — Trouvé N 0/0, 4,60. — Calculé pour $C^{16}H^{13}O^4N$: N 0[0, 4,68.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Cluj.)

N° 142. — Influence de la teneur en impuretés de la gélatine sur la « densité » des anneaux de Liesegang. — Relation de Jablczinsky; par MM. M. F. TABOURY et R. ECHARD.

(20.7.1932.)

La présence de certaines impuretés dans la gélatine servant de support aux réactifs étant nécessaire pour que les anneaux de Liesegang se forment (1), nous nous sommes proposé de rechercher quelle était l'influence de la concentration de ces impuretés dans la solution de gélatine sur la répartition des anneaux de Liesegang.

Nos essais ont porté sur la formation des anneaux de chromate d'argent.

Nous avons éliminé tout d'abord par lavage à l'eau distillée les impuretés solubles de la gélatine en feuilles du commerce (2).

250 heures de lavage suffisent pour obtenir une gélatine incapable de fournir des anneaux de chromate d'argent (1).

C'est à cette gélatine « pure » (pour le but que nous poursuivons) que nous avons ajouté une « impureté ».

Nous avons choisi tout spécialement BrK car parmi les halogénures c'est lui (*loc. cit*) qui donne les anneaux les plus réguliers, et permet en conséquence les mesures les plus précises.

Les plaques ont été préparées toujours de la même façon afin de fournir des résultats aussi comparables que possible.

A. — Solution gélatineuse.

Eau distillée	1000 g.
Gélatine lavée	50 g.
Bichromate de potassium .	1 g. (0,035 mol.)
Impureté : BrK	0,5 à 5 g. (0,0042 à 0,042 mol.)

B. — Solution de NO^3Ag.

Eau distillée	100 g.
Nitrate d'argent	30 g.
Soit une solution	1,765 *n*

C. — On coulait la gélatine bichromatée entre deux plaques de 6,5 × 9 distantes de 0,4 mm., la plaque supérieure étant percée, au

(17) Nous avions d'abord trouvé pour cette substance un P. F. de 103-104° (*loc. cit.*); E. BAMBERGER et F. ELGER (*loc. cit.*) trouvent 112-113° : c'est ce que nous venons de confirmer.

(1) TABOURY et SALVINIEN, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 1340.

(2) La gélatine employée était de la gélatine Nelson n° 1.

point d'intersection des diagonales, d'un trou circulaire aussi net que possible, de 5 mm. de diamètre.

Résultats expérimentaux.

Les anneaux se produisant en assez grand nombre pour des teneurs comprises entre 1 et 3 0/00 de BrK, nous avons effectué trois séries d'expériences avec des teneurs de 1, 2, 3 g. de BrK par litre de solution gélatineuse (par conséquent de normalité en BrK 0,0084; 0,0168; 0,0252).

Pour les teneurs en BrK inférieures à 1 0/00 ou supérieures à 5 0/00 les anneaux ne se font pas.

Les résultats sont consignés dans les colonnes (1) et (2) des trois tableaux ci-joints : α, β, γ.

Tableau α. — Concentration en BrK : 1 pour 1000.
Rayons exprimés en mm.

N° des anneaux	Rayons mesurés	Rayons calculés	N° des anneaux	Rayons mesurés	Rayons calculés
0	$R_0 = 9,3$	9,5	6	12,50	12,50
1	9,94	9,93	7	13,18	13,20
2	10,40	10,39	8	13,74	13,75
3	10, 8	10,87	9	14,36	14,44
4	11,40	11,37	10	15,10	15,18
5	11,94	11,94	11	15,80	15,90

Tableau β. — Concentration en BrK : 2 pour 1000.
Rayons exprimés en mm.

N° des anneaux	Rayons mesurés	Rayons calculés	N° des anneaux	Rayons mesurés	Rayons calculés
0	$R_0 = 9,5$	9,5	10	13,46	13,46
1	9,84	9,83	11	13,92	13.95
2	10,20	10,16	12	14,48	11,45
3	10,59	10.55	13	15,06	15,02
4	10,95	10,90	14	15,60	15.55
5	11,30	11,28	15	16,12	16,10
6	11,76	11,72	16	16,60	16,67
7	12,16	12,14	17	17,10	17.29
8	12,60	12,57	18	18.03	18.00
9	13,03	13,09			

Tableau γ. — Concentration en BrK : 3 pour 1000.
Rayons exprimés en mm.

N° des anneaux	Rayons mesurés	Rayons calculés	N° des anneaux	Rayons mesurés	Rayons calculés
0	$R_0 = 9,5$	9,5	11	12,83	12,82
1	9,77	9,76	12	13,18	13,21
2	10,04	10,03	13	13,54	13,56
3	10,32	10,31	14	13.86	13.90
4	10,60	10.60	15	14.24	14.28
5	10,89	10,89	16	14,60	14.69
6	11,21	11,19	17	15,00	15,02
7	11,52	11,51	18	15,28	15.46
8	11,84	11,82	19	15.80	15.88
9	12,18	12,16	20	16.23	16.30
10	12,50	12,47			

Ils se résument dans les deux graphiques (1) et (2).

Le premier donne les courbes $R = F(N)$; (R étant le rayon de l'anneau d'ordre N) pour chaque valeur de la concentration en BrK : C_1; C_2, C_3, etc.

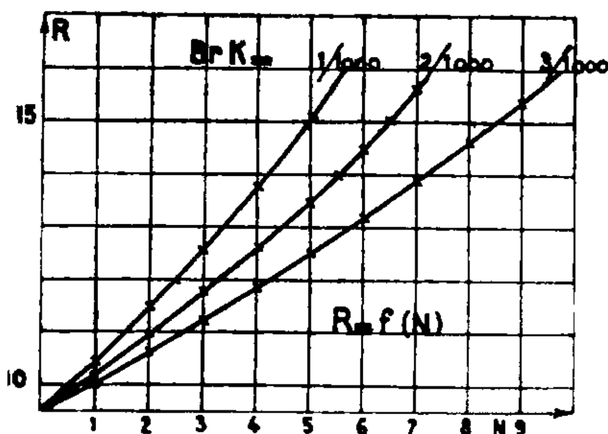


Fig. 1

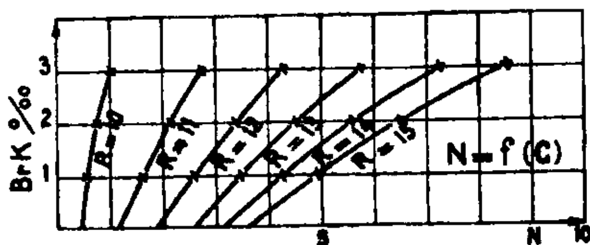


Fig. 2

Ces courbes concourent au point d'ordonnées 9,5 et d'abscisse O. Le rayon de diamètre = 9,5 avait été pris dans tous les cas comme rayon de numéro d'ordre zéro.

Elles montrent très bien que le nombre des anneaux de diamètre inférieur à une valeur donnée (15 mm. par exemple) est d'autant plus grand que la concentration en BrK est plus grande et qu'en conséquence la densité des anneaux est fonction croissante de la concentration en BrK.

Les courbes s'inclinent d'autant plus sur l'axe des abscisses que la concentration en BrK est plus grande.

Le second donne N = F (C), (C étant la concentration en BrK, et N le nombre des anneaux de rayon inférieur à une valeur donnée R). Extrapolées jusqu'à l'ordonnée zéro, elles donneraient le nombre d'anneaux compris entre R = 9,5 et R = P que l'on obtiendrait avec une concentration en impureté nulle si cela était possible. C'est un nombre minimum qui ne peut être atteint puisque les anneaux ne peuvent se former pour une concentration nulle.

Cette étude peut se faire plus facilement si l'on possède une relation qui lie le rayon d'un anneau à son numéro d'ordre.

Il n'existe, à notre connaissance, que deux relations dues à Jablczinsky, uniquement expérimentales, qui lient les rayons de trois anneaux successifs.

La première : $$\frac{R_3^2 - R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} = C^{te} = p \qquad (1)$$

fait intervenir le carré des rayons, tandis que la seconde :

$$\frac{R_3 - R_2}{R_2 - R_1} = q = C^{te} \qquad (2)$$

ne fait intervenir que la puissance 1 des rayons.

Seule la seconde est vériliée d'une façon assez satisfaisante par nos expériences.

Sous sa forme primitive, ou sous sa forme plus générale :

$$\frac{R_n - R_{n-1}}{R_1 - R_0} = q^{n-1}$$

cette relation lie les diamètres de plusieurs rayons et comme sous la forme (2) elle indique que les accroissements des rayons croissent en progression géométrique, il est possible d'exprimer la valeur du rayon d'ordre N en fonction du rayon d'un anneau quelconque pris pour origine de numérotage.

On obtient en effet :

$$R_n = R_0 + a\frac{q^n - 1}{q - 1} \text{ en posant } a = R_1 - R_0 \qquad (4)$$

qui peut s'écrire sous la forme :

$$R_n = A + B\,q^n$$

$$\text{avec } A = \frac{R_0\,(q - 1) - a}{q - 1} \quad \text{et} \quad B = \frac{a}{q - 1}$$

cette relation est bien vérifiée par l'expérience.

Pour une concentration en BrK donnée, on prend $R_0 = 9{,}5$; on mesure R_1 et on calcule q pour différentes valeurs de R_n. Cette valeur de q a été trouvée sensiblement constante. On en prend la moyenne que l'on porte dans la formule (4) qui permet alors de calculer R_n en fonction de n.

Résultats. — Voici les résultats que nous avons obtenus pour les concentrations en BrK : 1 0/00; 2 0/00; 3 0/00.

1° BrK à 1 0/00, soit une solution 0,0084 molaire.

$$a = 0{,}43 \qquad R_0 = 9{,}5 \qquad q = 1{,}06$$

$$R_n = 9{,}5 + 0{,}43\,\frac{1{,}06^n - 1}{1{,}06 - 1}$$

2° BrK à 2 0/00, soit une solution 0,0168 molaire.

$$a = 0{,}33 \qquad R_0 = 9{,}5 \qquad q = 1{,}04$$

$$R_n = 9{,}5 + 0{,}33\,\frac{1{,}04^n - 1}{1{,}04 - 1}$$

3° RrK à 3 0/00, soit une solution 0,0252 molaire.

$$a = 0{,}265 \qquad R_0 = 9{,}5 \qquad q = 1{,}026$$

$$R_n = 9{,}5 + 0{,}265\,\frac{1{,}026^n - 1}{1{,}026 - 1}$$

On trouve aux tableaux la comparaison entre les rayons des anneaux mesurés sur les plaques et les rayons des mêmes anneaux calculés d'après ces formules.

La concordance est satisfaisante.

Mais dans la relation : $R_n = A + B\,q^n$, q, qui indique le rapport entre l'accroissement de deux rayons successifs, représente le coefficient d'accroissement des anneaux.

La densité est inversement proportionnelle à q. La courbe (3) donnant $1/q$ en fonction de la concentration en BrK nous fournit la

représentation graphique de la densité des anneaux en fonction de la concentration en BrK.

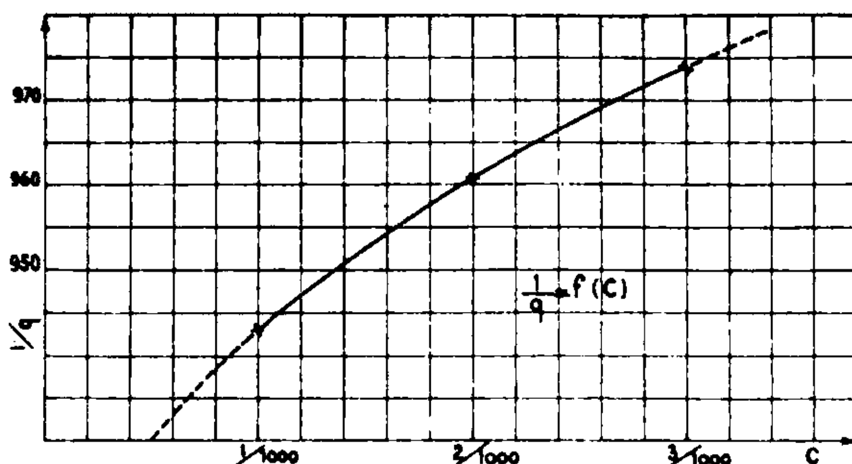


Fig. 3

Remarque au sujet de la formule expérimentale de Jablczinsky (1).

$$\frac{R^2_{n+2} - R^2_{n+1}}{R^2_{n+1} - R^2_{n}} = C^{te} = p$$

Cette relation n'est compatible avec la relation (2), dont $R_n = A + Bq^n$ n'est qu'une forme, que si $A = O$, condition qui n'est pas conforme avec nos expériences.

Si donc nous admettons la seconde relation exacte, p fourni par la première ne doit pas être constant.

Voici les valeurs limites de p calculées en donnant aux rayons dans la formule (1) les valeurs déduites de la formule (2).

Il en résulte que p varie :

Pour la concentration en BrK	=	1 0/00....	de 1,108 à 1,115
—	—	2 0/00....	de 1,076 à 1,078
—	—	3 0/00....	de 1,053 à 1,054

Il apparaît donc que p varie très peu pour chaque plaque. Il est donc admissible qu'on ait pu le trouver constant, d'autant que si on le calcule directement par la formule de Jablczinsky à partir des données expérimentales, on trouve, non pas une valeur fixe, mais des valeurs oscillant autour d'une valeur moyenne avec des écarts quelquefois importants.

En résumé :

1° Les anneaux de chromate d'argent formés au sein de gélatine bichromatée ont une « densité » qui est fonction croissante de la concentration en BrK entre 1 et 3 0/00.

2° En mettant la relation (2) de Jablczinsky sous la forme $R_n = A + Bq^n$, q représente le coefficient d'accroissement des rayons.

3° Les deux relations (1) et (2) ne sont compatibles que sous une condition qui n'est pas réalisée dans nos expériences.

Cependant comme la valeur de p varie très peu pour chaque plaque il n'est pas surprenant qu'on l'ait trouvée constante ou sensiblement constante.

(Faculté des Sciences de Poitiers, Laboratoire de Chimie minérale.)

N° 143. — Contribution à l'étude du sulfate double d'aluminium et de sodium; par MM. Max MOUSSERON et Paul GRAVIER.

(23.7.1932.)

L'existence de l'alun de sodium a été souvent niée par certains auteurs; nous nous sommes attachés à montrer qu'il constituait bien un sel double. L'examen dilatométrique du mélange des constituants, l'étude des densités et viscosités des solutions saturées à diverses températures, les variations de la composition indiquent que l'alun de sodium est un véritable sel double dans l'intervalle de température 11-39°; du reste le tracé d'isothermes de solubilité des constituants le prouve nettement. On a déterminé également les solubilités de l'alun de sodium à différentes températures, ainsi que les chaleurs de formation et de dissolution, et son mode de déshydratation.

L'alun de sodium a été préparé par la méthode de G. Mousseron, brevetée par E. Augé (1); pour cela la solution de sulfate d'aluminium et de sulfate de sodium, pris en quantités équimoléculaires, est concentrée à l'ébullition jusqu'à 40° B[é]; la liqueur, placée dans des cristallisoirs légèrement inclinés, se prend par refroidissement en une masse blanche amorphe qu'on abandonne *à une température voisine de 15°;* au bout d'un certain temps (36 h.) il y a passage de l'état amorphe à l'état cristallisé avec élévation de température; ces cristaux sont ensuite essorés et lavés avec le minimum d'eau, puis rapidement desséchés à l'air.

L'alun de sodium ainsi préparé se présente sous forme de cristaux octaédriques, s'efflleurissant lentement, puisque après 15 jours d'exposition à l'air libre il n'a perdu que 2,6 molécules d'eau.

La détermination des divers éléments : SO^4, Al, Na, prouvent que le produit ainsi obtenu est bien de l'alun de sodium :



$$(SO^4)^3Al^2,\ SO^4Na^2,\ 24\,H^2O$$

Diverses déterminations physiques ont été réalisées.

I. *Etude de la solubilité.*

Augé (2), ayant mis en doute les chiffres signalés dans le Dictionnaire de Wurtz (3), nous nous sommes proposés de calculer la solubilité de l'alun de sodium et d'examiner si les valeurs ainsi obtenues étaient comparables aux résultats de Smith (4).

Ces solubilités ont été déterminées en dosant dans chaque filtrat, l'aluminium, le sodium et l'acide sulfurique, après en avoir pris la densité.

(1) Brevet français, 1889, n° 201.440.
(2) AUGÉ, *C. R.*, 1890, t. 110, p. 1139.
(3) *Dict.* de WURTZ, t. 1. p. 176.
(4) SMITH, *J. Am. Chem. Soc.* (2), 1909, t. 31, p. 245.

Température de saturation	Parties d'alun dissoutes dans 100 p. d'eau — Résultats personnels	Résultats de Smith	Température de saturation	Parties d'alun dissoutes dans 100 p. d'eau — Résultats personnels	Résultats de Smith
0°	106.4		25°	121.4	131.8
5°	114.2		30°	126.5	146,3
10°	114.8	103.4	35°	131.8	
15°	115	111.3	38°	133.7	
18°	115.2		45°	121,7	
20°	116,5	121,4			

Nos chiffres sont donc comparables à ceux de Smith, quoique nous ayons quelques divergences aux températures voisines de 25-30°; ils sont à rapprocher de ceux signalés dans le Dictionnaire de Wurtz et très différents de ceux donnés par Augé qui prétend qne la solubilité de l'alun de sodinm à la température ordinaire est trois fois moins élevée.

Signalons également que vers 40°, apparaît un trouble dont l'intensité croît avec l'élévation de température, si bien qu'à 80° la solution forme une masse amorphe; l'alun de sodium paraît donc se dissocier, et c'est donc une erreur qu'ont commis certains auteurs en lui donnant une solubilité de 100 parties dans 100 parties d'eau à 100°.

II. *Chaleur de formation et chaleur de dissolution.*

Il nous a paru intéressant de compléter ces mesures physiques par la détermination des chaleurs de formation et de dissolution. La chaleur de dissolution dans l'eau, déterminée par les méthodes classiques, nous a fourni —8500 petites calories par mol./g. d'alun de sodium.

Pour la chaleur de formation, à partir de $(SO^4)^3Al^2.18H^2O$ et $SO^4Na^2.10H^2O$, nous avons utilisé du sulfate d'aluminium cristallisé vers 5° à partir d'une solution fortement concentrée (37° Bé à l'ébullition). Cette détermination nous a donné une chaleur de formation de —3.980 petites calories par mol.-g.

III. *Déshydratation de l'alun de sodium.*

Nous avons déjà indiqué que l'alun se déshydrate faiblement à l'air libre vers 15°; à 37° il perd assez rapidement $10H^2O$ et il est difficile d'augmenter cette valeur.

Au contraire à 100° ou à 15° dans le vide, le sulfate double d'aluminium et de sodium perd $20H^2O$ et même après une semaine d'exposition dans ces conditions, on parvient constamment à ce stade. *L'hydrate à $4H^2O$ paraît donc stable*, ce qui permet de classer l'alun de sodium parmi les corps du type B selon Muller-Erzbach (5), alors que l'alun de potassium fournit un hydrate à $6H^2O$ (type A).

Il est extrêmement difficile de déshydrater complètement l'alun de sodium, ainsi nous n'avons pu enlever $24H^2O$ à 180° et il a fallu

(5) MULLER-ERZBACH, *Bull. Soc. chim.* (3), 1889, t. 1, p. 37.

utiliser un vide de 15 mm. à 175° durant dix heures, imitant en cela Schroder (6) qui avait employé le vide à 185° pour déshydrater l'alun de potassium. L'analyse du corps ainsi obtenu répond bien à la formule : $(SO^4)^3Al^2.SO^4Na^2$.

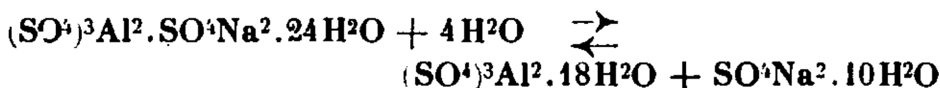
Etude physico-chimique de la formation de l'alun de sodium.

L'existence de l'alun de sodium a été souvent niée par divers auteurs; il ne paraît pas être, en effet, d'une stabilité parfaite, ainsi nous avons vu lors de l'étude de la solubilité qu'au dessus de 40° il paraît se décomposer.

D'autre part, G. Mousseron, Augé (7), Geschwind (8) avaient remarqué que par cristallisation à une température inférieure à 10°, 5° par exemple, le mélange en proportions équimoléculaires de sulfate d'aluminium et de sulfate de sodium ne fournissait pas un alun normal, mais un mélange contenant une plus forte proportion de sulfate de sodium. Des expériences personnelles ont confirmé ces faits, et il nous a même été possible d'obtenir des cristaux de sulfate de sodium exempts d'aluminium par cristallisation d'une solution diluée d'alun vers 0°.

L'alun de sodium ne serait alors un véritable sel double, analogue aux autres aluns, que dans des conditions bien déterminées; dans les autres cas, le sulfate d'aluminium et le sulfate de sodium se présentent sous forme d'un conglomérat de composition variable, sans donner naissance au sel double défini.

Le sulfate double d'aluminium et de sodium peut, en effet, se scinder selon la réaction :



$$(SO^4)^3Al^2.SO^4Na^2.24H^2O + 4H^2O \rightleftarrows (SO^4)^3Al^2.18H^2O + SO^4Na^2.10H^2O$$

Nous nous sommes proposés de déterminer très exactement, dans quel intervalle de température l'alun de sodium pouvait exister, puis de vérifier l'existence même de ce sel double.

Diverses méthodes se présentent à nous; aussi envisagerons-nous successivement :

1° L'*examen dilatométrique* du mélange équimoléculaire de sulfate d'aluminium et de sulfate de sodium cristallisés;

2° L'*étude des densités et des viscosités* des solutions saturées d'alun de sodium à diverses températures;

3° *La variation de la composition* de ces solutions saturées;

4° *Le tracé d'isothermes de solubilité* des mélanges de $(SO^4)^3Al^2.18H^2O$ et de $SO^4Na^2.10H^2O$.

I. *Examen dilatométrique.*

La transformation du mélange des deux sels, sulfate d'aluminium et sulfate de sodium cristallisés, en sel double, alun de

(6) SCHRODER. *Chem. News.*, 1871, t. 4, p. 471.

(7) *Loc. cit.*

(8) GESCHWIND, *Industries des sulf. d'aluminium, aluns et sulf. de fer*, 1899, Gauthier-Villars, éditeurs.

sodium, étant accompagnée d'nn changement d'état pouvant se traduire par une variation de volume, nous avons étudié cette transformation au dilatomètre; il a été ainsi possible de saisir un brusque changement de volume vers 10-11°; l'alun de sodium existe donc au-dessus de cette température de transition; au-dessous on n'a qu'un mélange des deux constituants.

II. *Etude des densités et des viscosités des solutions saturées d'alun à diverses températures.*

La solubilité de l'alun de sodium augmentant avec la température jusqu'à un point où le sel subit une décomposition et à partir duquel elle diminue, nous avons pensé obtenir la température de transition en mesurant la densité et la viscosité des diverses solutions saturées d'alun.

Les densités sont déterminées par la méthode du flacon et les viscosités par l'appareil de Baume; les différentes valeurs sont inscrites ci-dessous :

Température de saturation	d_{15}	η_{15}	Température de saturation	d_{15}	η_{15}
0°	1.264	0.0976	25°	1.313	0,142
5°	1.279	0.104	35°	1.336	0,177
10°	1.295	0,111	38°	1.351	0.217
12°	1,299	0.114	39°	1.352	0.272
15°	1,303	0,120	40°	1.350	0,270
18°	1.306	0,126	45°	1.317	0,155

D'après ces chiffres, nous voyons que la densité et la viscosité passent par un maximum situé à 39° ; en dressant les courbes des densités on saisit la température de transition de 11°.

III. *Variation de la composition des solutions saturées à diverses températures.*

L'examen dilatométrique et la détermination des densités et viscosités des solutions saturées d'alun à différentes températures nous ayant donné deux points de transition, nous les avons vérifiés en dosant SO^4, Al, Na sur les divers filtrats :

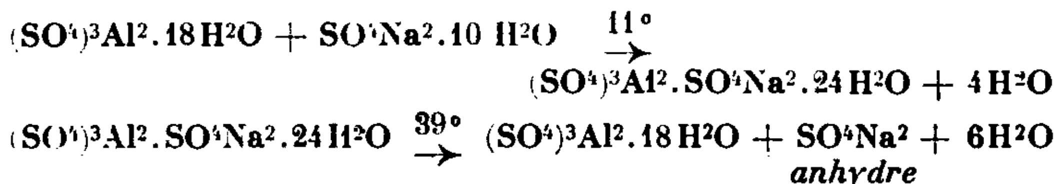
Température de saturation	$\frac{Alun}{SO^4}$	$\frac{Alun}{Na}$	Température de saturation	$\frac{Alun}{SO^4}$	$\frac{Alun}{Na}$
0°	2,77	31,44	25°	2,39	19,92
5°	2,71	29,76	35°	2,39	19,92
10°	2,58	21,74	38°	2,41	20,00
12°	2,41	20,02	40°	2,45	20,34
18°	2,40	19,92	45°	2,55	21,28

Dans l'alun normal : $\frac{Alun}{SO^4} = 2,38$ et $\frac{Alun}{Na} = 19,92$

Ces quelques chiffres montrent que dans l'intervalle de température compris entre 12 et 39° le sel double est bien normal, tandis qu'en deça de 11° et au-delà de 39°, il n'y a qu'un simple mélange des constituants de composition différente, leur coefficient de solubilité propre intervenant.

Or on sait qu'à partir de 32°,4, les solutions saturées de SO^4Na^2.

$10H^2O$ se décomposent en sulfate de sodium anhydre ; dès lors, nous pouvons établir les deux équations traduisant exactement le phénomène de dissociation de l'alun de sodium et déterminant son domaine de stabilité :



$$(SO^4)^3Al^2.18H^2O + SO^4Na^2.10\,H^2O \xrightarrow{11^\circ} (SO^4)^3Al^2.SO^4Na^2.24\,H^2O + 4\,H^2O$$

$$(SO^4)^3Al^2.SO^4Na^2.24\,H^2O \xrightarrow{39^\circ} (SO^4)^3Al^2.18\,H^2O + \underset{anhydre}{SO^4Na^2} + 6H^2O$$

L'alun de sodium n'est donc un véritable sel double qu'entre 11 et 39°; au delà de ces deux températures, on n'a plus un alun de sodium normal, mais un mélange des deux constituants. Au-dessous de 11° on obtient, par cristallisation, un conglomérat de $(SO^4)^3Al^2.18H^2O$, et de $SO^4Na^2.10H^2O$, mélange non défini ; au-dessus de 39°, les solutions saturées se dissocient en donnant un mélange également non défini de $(SO^4)^3Al^2.18\,H^2O$ et de SO^4Na^2 anhydre.

IV. *Isothermes de solubilité des mélanges de $(SO^4)^3Al^2.18\,H^2O$ et $SO^4Na^2.10\,H^2O$.*

Nous avons tenu à prouver qu'entre 11 et 39°, les sulfates d'aluminium et de sodium, étaient capables de fournir un sel double.

Dans ce but, on a déterminé les valeurs de la solubilité de divers mélanges de $(SO^4)^3Al^2.18H^2O$ et de $SO^4Na^2.10H^2O$ en calculant en fonction du pour cent de sulfate d'aluminium le nombre de grammes d'eau qui dissolvent 100 grammes de mélange.

Le tracé d'isothermes a été établi pour 3 températures différentes ; la *première* de 5°, par conséquent inférieure à la température de formation de l'alun ; la *deuxième* de 18°, comprise dans l'intervalle 11-39° où l'alun est normal, la *troisième* de 42°, c'est-à-dire supérieure à la température de décomposition de l'alun.

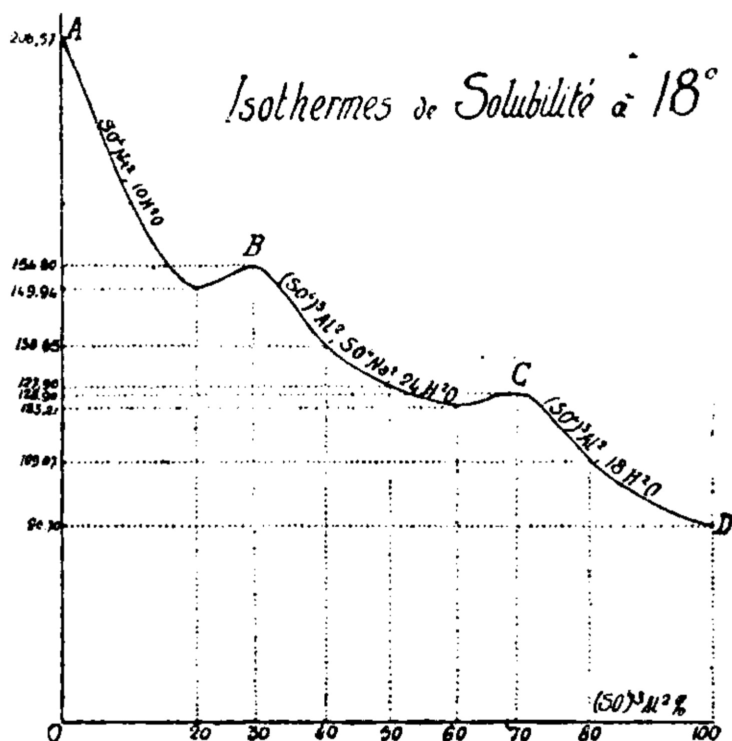
Nous avons opéré avec des mélanges contenant 100, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 0 0/0 de $(SO^4)^3Al^2.18H^2O$ avec $SO^4Na^2.10H^2O$; 50 g. de chacun de ces mélanges, additionnés de 25 grammes d'eau ont été portés 48 heures dans des thermostats à 5°, 18° et 42° ; l'équilibre entre les sels et leur solution saturée étant atteint, la solution est filtrée dans le même thermostat et on dose dans chaque filtrat Al, Na, SO^4.

Les différents résultats obtenus sont inscrits ci-après :

$(SO^4)^3Al^2.18H^2O$ 0/0	Part. d'eau nécessaires pour dissoudre 100 g. mélange à : 5°	18°	42° (9)	$(SO^4)^3Al^2.18H^2O$ 0/0	Part. d'eau nécessaires pour dissoudre 100 g. mélange à : 5°	18°	42° (9)
100	108,6	96,7	58,8	40	164,7	138,6	138,9
80	117,4	109	79,4	30	189	154,8	155
70	127,5	126,8	98,5	20	215,9	149,9	174,5
60	136,8	123,2	112	0	588	206,6	206,3
50	149,6	127,9	124,8				

(9) Le sulfate de sodium étant anhydre à 42°, les résultats sont exprimés en SO^4Na^2 anhydre.

Si nous portons en abscisses les 0/0 $(SO^4)^3Al^2.18H^2O$ rapportés à la somme des deux sels solides, et en ordonnées le poids d'eau qui a dissous 100 grammes du mélange variable des deux sels, on voit s'interposer entre les deux fragments de courbe appartenant l'un au sulfate d'aluminium, l'autre au sulfate de sodium, une troisième branche de courbe relative au *sel double.*



Nous pourrions également déterminer la composition de ce sel double sans l'isoler, par la méthode des restes de Schreinemakers, mais nous ne l'avons pas appliquée, l'alun de sodium ayant été préparé et répondant bien à la formule générale des aluns.

Ces résultats rappellent ceux obtenus par Britton (10) dans l'étude de l'isotherme 25° des mélanges $(SO^4)^3Al^2.10H^2O$ et SO^4K^2.

Au contraire, les courbes relatives aux isothermes 5 et 42°, sont régulières, sans aucun point de rebroussement, ce qui prouve que ni à 5°, ni à 42°, il n'y a eu formation de sel double.

L'ensemble de ces résultats démontre donc d'une façon décisive que l'*alun de sodium représente dans des conditions précises une individualité chimique* répondant à la formule $(SO^4)^3Al^2.SO^4Na^2.24H^2O$ (11).

(Laboratoire d'Analyse de la Faculté de Pharmacie de Montpellier.)

(10) BRITTON, *J. Chem. Soc.*, 1922, t. 121, p. 982.
(11) A. ASTRUC et M. MOUSSERON, *C. R.*, 1932, t. 195, p. 423.

N° 144. — Préparation de quelques cyanamides métalliques et étude de leur transformation en cyanures; par G. BERNHEIM (*).

(26.7.1932)

Nous nous sommes proposé, dans ce mémoire, d'étudier la préparation de certaines cyanamides métalliques et de leur transformation possible en cyanures.

Après avoir obtenu la cyanamide calcique par l'action, déjà utilisée, du cyanogène sur la chaux, nous avons fait réagir le cyanogène sur d'autres oxydes, opération qui constitue une méthode générale de préparation des cyanamides correspondantes. Nous nous sommes occupé des métaux voisins du calcium, réalisant ainsi pour la première fois par ce procédé la préparation des cyanamides de baryum, de strontium, de cadmium, de zinc, de magnésium et de glucinium: certaines de ces cyanamides étaient déjà connues, mais celle de zinc, en particulier, n'avait pas été isolée, et celle de cadmium n'avait jamais été mentionnée.

Nous avons étudié cette réaction en détail avec les sels de baryum, et conclu à l'existence d'un équilibre entre le cyanure, la cyanamide de baryum et le carbone, bien que cet équilibre fût masqué par des réactions parasites, dues à l'instabilité du cyanure de baryum aux hautes températures. Nous avons ensuite généralisé cette interprétation aux cas des autres cyanamides en étudiant séparément la transformation de chacune d'elles en cyanures.

Première Partie.

Préparation des cyanamides.

Cyanamide de calcium.

La cyanamide de calcium que nous avons préparée est un corps blanc à grains très fins, contenant au moins 90 0/0 de cyanamide pure. Elle diffère en cela de la « cyanamide technique » utilisée dans l'industrie, poudre noire à gros grains titrant seulement 2i à 24 0/0 d'azote.

Cyanamide de Baryum.

Cette cyanamide est bien connue elle aussi. Margueritte et Sourdeval (1) ont noté sa formation facile par l'action à chaud d'un courant d'air sur un mélange de baryte et de carbone.

Kuhling et Bertold d'une part (2) et Hara et Miura (3) d'autre part l'ont obtenue mélangée à du cyanure par le passage d'un courant d'azote, les premiers sur du chlorure et du carbure de baryum, et les seconds sur du carbonate de baryum additionné de charbon, de fer et de chlorure ou de sulfate de sodium.

(*) Extrait de la thèse de Doctorat ès sciences de Geneviève Bernheim, Paris, Mai 1932.

(1) Voir l'index bibliographique, p. 1415.

Autres cyanamides.

Les cyanamides de magnésium et de zinc ont été signalées par Franck et Caro (4); Franck et Heimann (5) ont étudié les réactions équilibrées :



$$CaO(MgO) + 2CNH \rightleftarrows CN^2Ca(CN^2Mg) + CO + H^2$$

ainsi que l'obtention de cyanamides de baryum, de strontium, de glucinium, de cérium et d'aluminium.

Enfin la cyanamide de cadmium n'avait jamais été préparée et on n'avait obtenu celle de zinc que par voie humide.

La méthode générale que nous avons employée pour la préparation de ces diverses cyanamides est celle décrite par Kadleck-Fleck (6) pour la cyanamide calcique, dans une courte note que nous reproduisons ci-dessous.

« *Sur l'action du cyanogène sur la chaux* ».

« La réaction commence à 400°; à cette température il y a formation de cyanure à côté de la cyanamide.

Entre 575° et 750°, il y a production de cyanamide impure contenant du carbone. La réaction devant se faire suivant l'équation : $CaO + C^2N^2 = CN^2Ca + CO$, on conçoit que le dépôt de carbone provienne à ces températures de la décomposition du CO.

L'oxyde de carbone étant stable aux températures élevées, l'auteur a cru pouvoir obtenir un meilleur rendement en opérant à 900°; mais aux températures élevées, par suite de la décomposition du cyanogène, il n'est pas non plus possible d'obtenir de la cyanamide calcique pure.

Température	0/0 CN^2Ca	0/0 CaO	0/0 C
575°	78,8	12	8,6
650	82,6	7,1	10,5
750	88.5	4,5	7,2
850	94,5	«	1,4
860	94,6	«	3,9
900	94,5	«	5,5 »

Préparation de la cyanamide calcique.

En nous inspirant des résultats exprimés ci-dessus, nous avons préparé cette cyanamide en faisant passer un courant de cyanogène sur de la chaux entre 850 et 900°.

Nous avons monté pour cela un appareil constitué de la façon suivante : dans une solution concentrée de sulfate de cuivre, chauffée au bain-marie, on fait tomber goutte à goutte une solution concentrée de cyanure de potassium, contenue dans une ampoule à brome. On prépare ainsi du cyanogène suivant la réaction :



$$2CNK + 2SO^4Cu = SO^4Cu^2 + C^2N^2 + SO^4K^2$$

Le gaz, au sortir du ballon, traverse un laveur à eau et une colonne de chlorure de calcium, puis pénètre dans le tube de silice chauffé

électriquement, dans lequel se trouve la nacelle pleine de chaux. Une partie du cyanogène transforme celle-ci en cyanamide calcique. Les gaz sortants traversent deux laveurs, l'un vide servant de laveur de sûreté, l'autre contenant de l'eau et permettant de surveiller le débit. Les températures du tube de réaction sont repérées au moyen d'un couple thermo-électrique.

A la fin de l'opération on refroidit brusquement la cyanamide sans ouvrir l'appareil, en faisant glisser le four électrique le long du tube de silice, Par mesure de prudence nous avons toujours purgé l'appareil en le balayant d'un courant d'azote avant et après chaque opération, afin de ne jamais mettre le cyanogène en contact avec l'oxygène de l'air.

Nous avons préparé ainsi, en quantité suffisante pour poursuivre nos essais, une cyanamide calcique contenant 32 à 34 0/0 d'azote, c'est-à-dire d'un degré de pureté variant entre 92 et 97 0/0.

Analyse des produits obtenus.

Nous avons utilisé les méthodes de dosage que nous décrivons ici, non seulement à l'analyse de la cyanamide calcique, mais aussi à celle des cyanamides des autres métaux dont les préparations sont exposées plus loin.

Deux méthodes sont également recommandées pour faire l'analyse d'une cyanamide : le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl et le dosage de l'ion CN^2 par la formation de cyanamide d'argent.

C'est la première méthode que nous avons employée couramment, mais pour être sûr que tout l'azote transformé en ammoniaque par le traitement sulfurique se trouvait, avant l'attaque, sous forme de cyanamide, nous avons fait quelques dosages argentimétriques de contrôle.

Nous avons utilisé pour cela la dernière méthode de Kappen (9) basée sur l'insolubilité de la cyanamide d'argent en solution très diluée et neutre.

Nous avons obtenu ainsi les mêmes résultats que par la méthode de Kjeldahl, avec l'approximation de ceux-ci. Par exemple, voici l'accord trouvé pour la cyanamide de zinc; les nombres représentent les grammes de cyanamide trouvés dans un même échantillon par les deux méthodes :

1er dosage : Kappen.........	0,297 g.	Kjeldahl.........	0,302 g.
2e dosage : Kappen.........	0,843 g.	Kjeldahl.........	0,848 g.

Pour avoir seulement l'azote total, nous avons utilisé la méthode de Kjeldahl en employant, comme catalyseur, 10 g. de sulfate de potassium cristallisé et 0,5 g. de sulfate de cuivre anhydre.

Préparation des autres cyanamides.

Nous avons préparé ces diverses cyanamides par le procédé que nous venons de décrire, c'est-à-dire par l'action du cyanogène sur les bases des métaux alcalino-terreux et terreux. Nous avons fait

passer à chaque opération un grand excès de cyanogène afin d'avoir chaque fois le corps le plus riche en cyanamide; et nous avons opéré à des températures différentes, pour suivre l'évolution du rendement avec la température et déterminer ainsi les conditions de formation des cyanamides les plus riches; puis nous avons réalisé ces conditions pour préparer la quantité de produit nécessaire à nos essais.

Cyanamides de baryum et de strontium.

On les prépare facilement si l'on utilise des nacelles de porcelaine résistant à l'action corrosive de la baryte et de la strontiane. Les tableaux suivants indiquent la richesse en azote et le degré de pureté des cyanamides obtenues aux diverses températures à partir de ces deux oxydes.

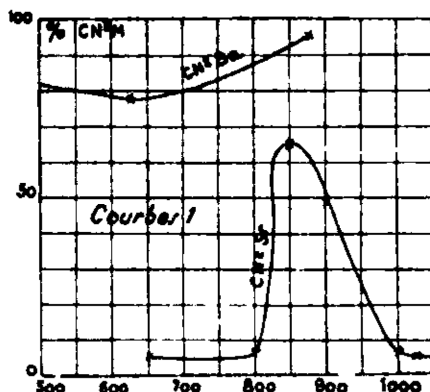
TABLEAU I. — Cyanamide de baryum (azote théorique 0/0 : 25,82)

Température de réaction	N 0/0	CN^2Ba 0/0	
500°	13,18	81,3	traces de cyanures
625-650	12,12	76,6	
850-900	15,2	96	

TABLEAU II. — Cyanamide de strontium (azote théorique 0/0 : 25,82).

Température	N 0/0	CN^2Sr 0/0
650°	1,3	5,9
800	1,35	6,1
850	14,27	65,2
880-900	10,7	48,3
1.000	1,35	6,1
1.025	1,35	6,1

A ces deux tableaux correspond la courbe 1.



On peut remarquer que la baryte et la strontiane se comportent d'une manière différente vis-à-vis du cyanogène : avec la première on obtient de la cyanamide pratiquement pure, tandis qu'on n'a jamais eu de corps contenant plus de 65,2 0/0 de cyanamide de strontinm.

Cyanamides de zinc et de cadmium.

Ces 2 corps s'obtiennent aisément, et à un grand degré de pureté, en poudre gris clair ou gris foncé, suivant la proportion de para

cyanogène déposé. Notons qu'il faut éviter la sublimation des oxydes par une trop forte élévation de température, particulièrement dans le cas du cadmium où, comme le montrent les chiffres, cette sublimation est complète dès 850°.

Tableau III. — Cyanamide de zinc (azote théorique 0/0 : 26,6).

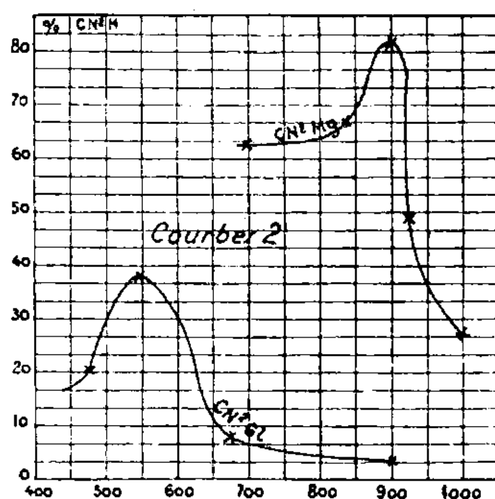
Température	N 0/0	CN^2Zn 0/0
650°	11,6	43,5
800	21,3	79,8
1.000	22,61	84,8
1.025-1.050	24	90 (sublimation partielle)

Tableau IV. — Cyanamide de cadmium (azote 0/0 théorique : 18,18)

Température	N 0/0	CN^2Cd 0/0
700°	17,08	93
850	(sublimation de l'oxyde)	

Cyanamide de magnésium.

La préparation de la cyanamide de magnésium est aisée comme celle des deux précédentes, en ce sens que le produit obtenu est une poudre facile à recueillir. Mais nous n'avons jamais pu, par le procédé que nous avons décrit, obtenir de la cyanamide pure, c'est-à-dire un corps répondant à la formule CN^2Mg ou qui en soit voisin. Comme le montrent le tableau V et la courbe 2, la tempé-



rature optimum entre 0 et 1.000° a donné un corps contenant seulement 81 0/0 de cyanamide.

Tableau V. — CN^2Mg (azote 0/0 théorique : 43,75).

Température	N 0/0	CN^2Mg
700°	27,3	62,4
800-850	29,56	67,5
900	35,5	81,1
925	21,5	49,1
1.000	12,5	27,9

Cyanamide de glucinium.

Ici encore nous n'avons pas pu fabriquer de cyanamide pure; au lieu des 57 0/0 d'azote que l'on pouvait théoriquement espérer nous n'avons enregistré, dans le cas le plus favorable, que 21,4 0/0 d'azote; c'est-à-dire que nous avions affaire à un produit contenant seulement 37 0/0 de cyanamide.

Tableau VI. — CN^2Gl (azote 0/0 théorique : 57).

Température	N 0/0	CN^2Gl 0/0
450-500°	12.7	22.3
550	21.4	37.5
650-700	4.9	8.5
900	2.8	4.9

Voir la courbe 2.

Il est intéressant de noter qu'en faisant l'analyse du produit obtenu nous avons trouvé une liaison lâche entre l'azote de la cyanamide et le radical (C-Gl). En effet, cette cyanamide s'hydrolyse dès qu'elle se trouve dans l'eau bouillante en dégageant de l'ammoniaque, fait que nous n'avons pas observé dans le cas des autres métaux. C'est pour ces deux raisons : pauvreté en cyanamide, faible lien entre l'azote et le groupement (C-Gl) que nous avons renoncé à étudier la transformation possible de ce corps en cyanure.

Ces expériences nous ont tout de même montré qu'il est possible d'obtenir de la cyanamide de glucinium par l'action du cyanogène sur la glucine.

Conclusion.

La préparation des cyanamides des métaux bivalents, par l'action du cyanogène sur l'oxyde correspondant, est un procédé très général et qui s'effectue la plupart du temps avec un bon rendement; en particulier, on obtient presque pures les cyanamides de baryum, de zinc, et de cadmium. Notons encore que les cyanamides de zinc, cadmium, magnésium et glucinium sont très solubles dans l'eau, contrairement à celles des métaux alcalino-terreux.

Remarque. — Pour la plupart des métaux, l'intervalle de température donnant un rendement voisin de la valeur maximum est très faible. Ceci est dû à ce que nous avons affaire à deux réactions inverses : la formation de la cyanamide d'une part, et, d'autre part, la destruction du cyanogène, qui empêche la première réaction de se poursuivre. Cette deuxième évolution défavorable colore parfois la cyanamide en y laissant du paracyanogène ou du carbone, en particulier avec les sels de baryum, de cadmium et de magnésium; elle contribue donc de deux façons à la baisse de la teneur en azote.

IIe partie.

Transformation en cyanures des cyanamides des métaux alcalino-terreux et terreux.

Cette transformation est représentée par la réaction $CN^2M + C = (CN)^2M$, où M représente un métal bivalent. Nous l'avons générale-

ment effectuée au sein du chlorure de sodium fondu, qui agissait comme dissolvant des corps en présence et comme stabilisant des ions $(CN)^-$. Au cours de quelques essais, effectués à des températures relativement basses, nous avons remplacé le sel marin par un mélange de chlorures alcalins plus fusible.

Dispositif expérimental et mode opératoire.

Dans nos expériences, nous avons toujours porté à une température connue un mélange pulvérisé maintenu en atmosphère inerte. Nons avons utilisé pour cela le four électrique, le tube de silice et le couple thermo-électrique employés dans la fabrication des cyanamides.

Pendant toute la durée de l'opération, le four de synthèse est balayé par un courant d'azote; on purifie cet azote, au préalable, en lui faisant traverser 2 laveurs, l'un acide et l'autre basique, un tube d'anhydride phosphorique et 2 grilles à cuivre chauffées entre 700 et 800°. En outre, un laveur à eau est placé à la sortie de l'appareil.

Les mélanges que nous avons fait réagir étaient composés de poids connus des produits suivants :

1° D'une des cyanamides métalliques, préparée comme nous l'avons indiqué;

2° De chlorure de sodium fondu que nous avons pulvérisé, puis achevé de dessécher à 150°;

3° De charbon de bois très finement tamisé.

La poudre ainsi préparée, contenue dans une nacelle de porcelaine, doit être portée brusquement à la température voulue. Pour cela, on chauffe le four à cette température, tout en le balayant par le courant d'azote, puis on introduit rapidement la nacelle dans le tube de silice, en ayant soin de refermer aussitôt l'appareil.

Remarques. — 1° Nous nous sommes rendu compte, au cours de nos expériences, que le débit du courant gazeux qui traverse l'appareil pendant toute la durée de l'opération doit être assez faible, afin de ne pas entraîner les produits non fondus (avant qu'ils aient atteint la température de réaction) ou volatils (quand ils sont portés à une température élevée);

2° Il est indispensable, en outre, à la fin de l'opération, de refroidir brusquement la nacelle, en faisant glisser le four électrique le long du tube de silice, comme lors de la préparation de la cyanamide. Nous nous en sommes assuré par les deux expériences suivantes : le même mélange de cyanamide calcique, de sel marin et de charbon, porté pendant 1 h. 20 à 900° a donné à l'analyse :

après un refroidissement lent : 17 0/0 de cyanamide et 0,2 0/0 de cyanure;

après un refroidissement rapide : 11 0/0 de cyanamide et 7,6 0/0 de cyanure.

Ces chiffres montrent qu'en laissant le produit de la réaction

revenir lentement à la température ordinaire, on observe d'une part un recul dans la transformation de la cyanamide en cyanure, et d'autre part une démolition partielle du cyanure.

Analyse des produits de la réaction.

Dès que la nacelle est sortie du four, une partie des cyanures qu'elle contient se décompose au contact de l'air en donnant de l'acide cyanhydrique, caractérisé par son odeur.

Pour réduire cette perte au minimum, il est indispensable de commencer l'analyse du produit dès que celui-ci n'est plus en atmosphère inerte.

Dans la matière sortie du four, nous avons dosé chaque fois :

les cyanures, en sel du métal alcalino-terreux utilisé
la cyanamide, en sel du même métal
les chlorures, en sel de sodium,

et nous avons calculé le rendement de transformation de la réaction $CN^2M + C = (CN)^2M$, rendement défini comme suit :

$$R = \frac{N \text{ cyanhydrique}}{N \text{ cyanamidique} + N \text{ cyanhydrique}}$$

rapport de l'azote cyanhydrique à la somme : azote cyanamidique + azote cyanhydrique, c'est-à-dire, portion de l'azote total transformée en azote cyanhydrique.

Remarque. — En réalité nous avons calculé R par le rapport :

$$\frac{(CN)^2M \text{ exprimé en cyanamide}}{(CN)^2M \text{ exprimé en cyanamide} + CN^2M},$$

ce qui ne change pas sa valeur.

Dosage simultané des ions cyanhydrique, cyanamidique et chlorhydrique.

Les recherches bibliographiques se rapportant aux déterminations quantitatives de ces divers radicaux ne nous ont donné aucune méthode permettant de les doser tous trois sur le même échantillon. W. S. Landis (7) déclare même impossible l'analyse totale d'un mélange voisin du nôtre ; il se contente d'indiquer la présence de CN^2Ca, ClNa, C^2Ca, $(CN)^2Ca$ et de chaux libre.

Nous avons trouvé, pour le dosage des cyanures en présence de cyanamide, une modification de la méthode de Feld, décrite dans un article de Bredig, Fraenkel et Wilke (8). Nous avons consulté en outre d'autres mémoires, relatifs notamment au dosage de la cyanamide ; on en trouvera la liste à l'index bibliographique (9 à 22).

Nous sommes arrivés cependant à mettre sur pied un dosage simultané de cyanure, cyanamide et chlorure en adaptant et en combinant les dosages partiels dont ces divers auteurs nous ont donné les descriptions.

Pour faire cette analyse, nous avons broyé et finement pulvérisé

le contenu de la nacelle, et séparé en deux la poudre obtenue. Dans l'une des prises nous avons dosé le cyanure et la cyanamide et dans l'autre le cyanure et le chlorure. Il était intéressant de doser l'ion cyanhydrique sur la totalité du produit où la concentration en cyanure est souvent faible, afin de réduire l'erreur au minimum.

Dosage des ions $(CN^2)^{--}$ *et* $(CN)^{-}$.

Dans la première prise d'essai, on hydrolyse le cyanure par de l'eau acidulée, et l'on chasse par chauffage l'acide cyanhydrique formé que l'on distille dans une solution alcaline. La cyanamide, séparée ainsi du cyanure, est dosée eu ammoniaque par la méthode de Kjeldahl légèrement modifiée.

Mode opératoire. — Mettre dans un ballon d'un litre : 200 à 300 cm³ d'eau distillée, un poids connu de la matière à analyser, et 15 cm³ d'acide sulfurique pur. Fixer le ballon à un appareil à distiller. Après 25 à 30 minutes d'ébullition, la totalité du cyanure est hydrolysée et l'acide cyanhydrique formé est complètement distillé ; on le recueille dans de la soude pure.

Puis on sépare le ballon du reste de l'appareil, afin d'y doser la cyanamide. On applique pour cela une variante de l'attaque classique de Kjeldahl (23); cette variante consiste en l'addition, comme catalyseur, de 10 g. de sulfate de potassium et de 0,5 g. de sulfate de cuivre anhydre. L'attaque donne rapidement une liqueur limpide colorée en vert, mais on atteint ce premier stade bien avant la transformation totale de l'azote cyanamidique en sel ammoniacal, de sorte que l'apparition de la couleur verte ne peut pas servir d'indicateur de la fin de l'attaque ; aussi avons-nous dû faire quelques expériences pour établir le temps nécessaire à l'hydrolyse complète de la cyanamide. Ces essais ont porté sur une cyanamide calcique presque pure (34,5 0/0 d'azote) que nous hydrolysions tantôt seule, tantôt en présence de charbon, afin de nous rapprocher des conditions rencontrées dans nos analyses. Les tableaux donnent, pour des temps d'attaque variables, la quantité d'acide sulfurique normal nécessaire à la neutralisation de l'ammoniaque dégagée par 0,1 g. de cyanamide.

(A) attaque de CN^2Ca seule

Temps de l'attaque	SO^4H^2 correspondant à 0,1 g. CN^2Ca
20 minutes	2,34
1 heure	2,45
2 heures	2,52
3 heures	2,52

(B) attaque de CN^2Ca + C

Temps de l'attaque	SO^4H^2 correspondant à 0,1 g. CN^2Ca
1 h. 1/2	1,3
2 h. 1/4	2,46
3 heures	2,44

L'attaque a lieu plus lentement et moins complètement lorsque la cyanamide n'est pas seule, c'est-à-dire dans le cas qui nous intéresse actuellement. L'erreur est cependant assez faible pour que nous puissions ne pas en tenir compte dans nos dosages. En effet, on trouve :

pour l'erreur absolue : 2,52 — 2,46 = 0,06 :

pour l'erreur relative : $\frac{0,06}{2,52} = 2,4$ 0/0 soit moins de 3 0/0

On connaît donc la teneur en azote à 3 0/0 près, et toujours par défaut.

Des essais semblables menés avec les autres cyanamides nous ont donné des résultats analogues ; mais les temps d'attaque ont varié suivant les sels traités : ainsi 1 h. 1/2 suffit pour la cyanamide de cadmium, alors que celle de magnésium n'est totalement hydrolysée qu'après 3 h. 1/2 d'attaque.

Le dosage se termine par la méthode ordinaire de Schloesing : l'ammoniaque est déplacée par un excès de soude et neutralisée par une solution normale ou décinormale d'acide sulfurique au fur et à mesure de la distillation.

Dosage des ions $(CN)^-$ et Cl^-.

On dose le cyanure et le chlorure dans la deuxième prise d'essai, et la séparation de l'ion $(CN)^-$ a lieu comme précédemment par distillation de l'acide cyanhydrique; mais on emploie de l'azotate de plomb (30 cm³ d'une solution saturée) au lieu d'acide sulfurique. Tout l'acide cyanhydrique est distillé après 1/4 h. d'ébullition; il est recueilli dans la soude contenant déjà celui de la première prise, et le dosage de l'ion $(CN)^-$ se fait sur le distillat des deux échantillons. Dans une portion connue de distillat, on dose le cyanure de sodium par une solution déci-normale de nitrate d'argent, par la méthode potentiométrique.

La partie restant dans le ballon contient le chlorure de sodium à doser. Une filtration à l'ébullition le laisse en solution en le séparant du charbon et de la cyanamide qui demeurent sur le filtre. Dans une partie aliquote de la solution étendue à 500 cm³, que l'on neutralise au tournesol, on dose l'ion Cl^- comme l'ion $(CN)^-$, c'est-à-dire potentiométriquement par du nitrate d'argent décinormal.

Remarque. — L'emploi de la méthode potentiométrique au dosage des cyanures nous a permis d'obtenir la précision dont nous avions besoin. Pour le dosage des chlorures, le grand avantage que nous y avons trouvé est que nous avons pu opérer en présence d'azotate de plomb, ce qui nous aurait été interdit par l'application des méthodes volumétriques ordinaires dans lesquelles ce sel trouble le virage, qu'il soit effectué au thiocyanate ou à l'alun ferrique.

Précision des mesures électrométriques :

L'erreur relative est la somme de 2 erreurs relatives, l'une commise sur la prise à doser et l'autre commise sur la liqueur titrante : $\frac{dx}{x} = \frac{dn_1}{n_1} + \frac{dn_2}{n_2}$.

Calcul de $\frac{dn_1}{n_1}$: Pour doser l'ion Cl^- on prend avec une pipette

50 cm³ de liqueur, avec une approximation de 0,1 cm³, ce qui donne : $dn_1 : n_1 = 1 : 500$. Pour doser l'ion $(CN)^-$ on prélève à l'aide d'une fiole jaugée 100 cm³ sur la liqueur étendue à 500. L'erreur est encore de $\frac{1}{500}$:

Calcul de $\frac{dn_2}{n_2}$: on utilise 2 cm³ de NO^3Ag $n/10$; le point d'inflexion est connu à $\frac{1 \text{ cm}^3}{200}$:

$$\frac{dn_2}{n_2} = \frac{1}{200} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{400}$$

$$\text{d'où } \frac{dx}{x} = \frac{1}{500} + \frac{1}{400} < \frac{1}{200}$$

Cette erreur est négligeable devant celle du kjeldahl.

Résultats.

Cyanamide de baryum.

La réaction que nous étudions, représentée par l'équation ionique : $(CN^2)^{--} + C = 2(CN)^-$, s'effectue dans un bain de chlorure de sodium fondu.

Nous avons suivi l'évolution du rendement de transformation, défini, comme nous l'avons dit précédemment, par le rapport cyanure (exprimé en cyanamide) sur la somme cyanamide + cyanure (exprimé en cyanamide), en faisant varier successivement le temps de réaction, les concentrations et la température. Pour calculer ce rendement nous avons dosé, par la méthode décrite plus haut, les quantités de cyanure, de cyanamide et de chlorure contenus dans les produits de chaque réaction.

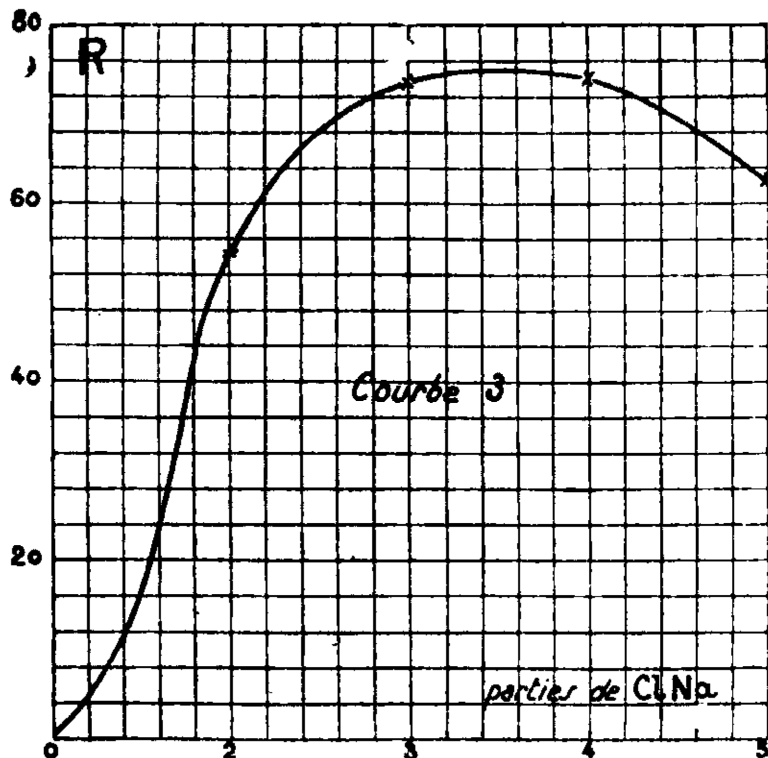
L'allure de la courbe du rendement en fonction de la température, qui présente un maximum, puis un minimum, nous a incité à étudier le phénomène de plus près. En faisant intervenir la décomposition du cyanure de baryum par la chaleur, nous nous sommes convaincu que la formation de cyanure à partir de la cyanamide, était constamment croissante en fonction de la température, contrairement à ce qu'exprime la courbe $R = f(T)$. Nous montrerons, en effet, que cette courbe est la résultante de plusieurs autres, c'est-à-dire qu'elle représente plusieurs réactions superposées.

Nous pourrons d'ailleurs appliquer cette interprétation aux courbes de rendement établies à partir d'autres cyanamides et voir l'évolution du minimum dans l'échelle des températures en fonction du métal lié au radical (CN^2).

Enfin, ces diverses considérations nous ont amené à rechercher si nous étions en présence d'une réaction équilibrée, et nous avons pu répondre par l'affirmative.

A. *Détermination des concentrations optima des constituants de la nacelle.* — Après avoir étudié l'influence de la durée de réaction et établi dans chaque cas le temps nécessaire à l'obtention du rendement maximum, nous avons, en utilisant les durées ainsi déterminées, cherché l'influence de la concentration des constituants de la nacelle sur le rendement.

Les résultats de cette série d'expériences sont groupés dans les tableaux VII à IX et illustrés par les courbes 3 et 4.



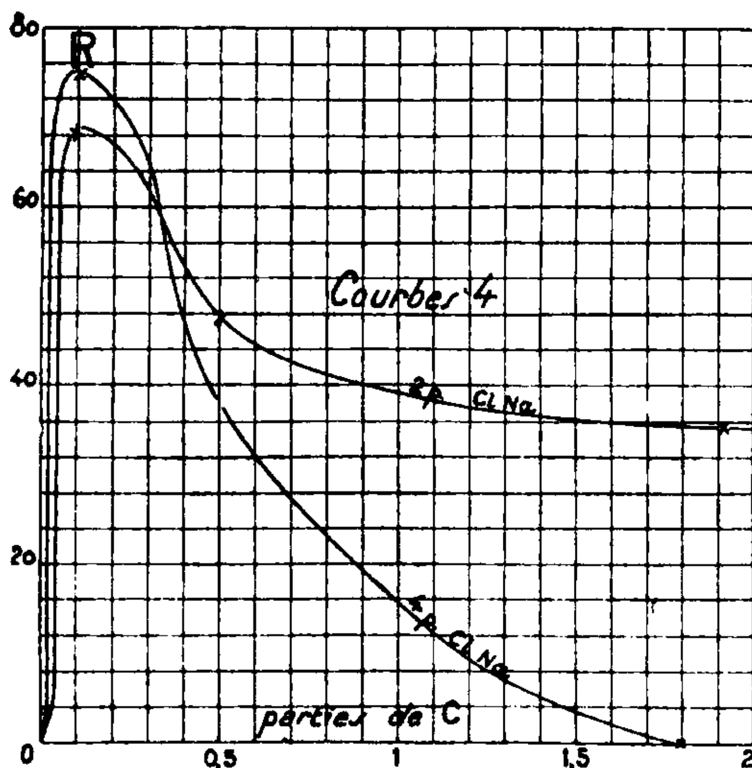


Tableau VII. — A 950° — chauffe de 1 partie de CN^2Ba avec 0,1 partie de C et des proportions variables de ClNa.

Parties de ClNa	CN^2Ba 0/0	$(CN)^2Ba$ calculé en cyanamide 0/0	ClNa 0/0	R 0/0
2	2,29	4,93	54,1	68,4
3	1,13	3,124	47	73,5
4	1,675	4,98	58,2	75
5	2,6	4,32	65,4	62,4

Tableau VIII. — A 925° — CN^2Ba : 1 partie, ClNa, 2 parties et C en proportions variables.

Parties de C	CN^2Ba 0/0	$(CN)^2Ba$ 0/0 en cyanamide	ClNa 0/0	R 0/0
0,1	2,29	4,93	54,1	68,4
0,5	5,65	5,13	46,5	47,6
1,92	5,42	1,92	36,6	35,5

Tableau IX.

Mêmes opérations avec 4 parties de chlorure de sodium

Parties de C	CN^2Ba 0/0	$(CN)^2Ba$ 0/0 en cyanamide	ClNa 0/0	R 0/0
0,1	1,675	4,98	58,2	75
0,5	3,7	2,29	44,8	38,3
1,8	pas de trace de cyanure			0

Remarque. — Le complément à 100 des produits dosés se compose :

1° Du carbone ; 2° des impuretés de la cyanamide (10 0/0 environ) ; 3° des résidus de la décomposition partielle des cyanures au cours de la chauffe.

Cette série d'expériences nous montre qu'on obtient le rendement maximum à 925° en chauffant 4 parties de chlorure de sodium et 0,1 partie de carbone avec une partie (en poids) de cyanamide. C'est un tel mélange que nous avons, dans les opérations suivantes, soumis à diverses températures.

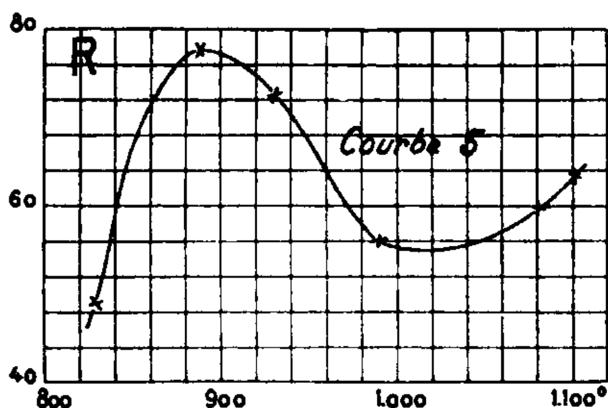
B. *Influence de la température.* — Pour étudier l'influence de ce facteur, nous avons fait nos expériences sur le mélange dont nous venons d'établir la composition, c'est-à-dire :

CN^2Ba : 1 partie ClNa : 4 parties C : 0,1 partie

Tableau X.

Température	Poids du produit de la réaction	CN^2Ba 0/0	$(CN)^2Ba$ 0/0 en cyanamide	ClNa 0/0	R 0/0
825°	1,105 g.	3,43	3,58	60,2	49
890	0,98225	2,54	5,60	55,2	68
925	0,53	1,60	4,15	49,6	72,2
990	1,175	3,66	4,15	48,5	55,8
1.070	1,242	1,935	2,83	51,4	59,4
1.100	1,2425	2,365	4,05	57,5	63,2

On arrive à la conclusion que le rendement de transformation augmente d'abord avec la température, puis décroît, puis croît de nouveau, c'est-à-dire que la courbe (courbe 5) présente un maxi-



mum puis un minimum. Nous avons pensé que cela pouvait être dû an fait que le cyanure formé était instable aux hautes températures. Pour nous en assurer nous avons étudié, dans une série d'expériences auxiliaires, l'action de la chaleur sur le cyanure de baryum seul, et nous avons en effet constaté une action destructrice de la température. En nous reportant à nos essais précédents, nous avons appliqué ces résultats aux cyanures formés à partir de la cyanamide. Ces considérations nous ont amené à introduire dans nos raisonnements la notion de rendement théorique, rendement que nous avons défini de la façon suivante : c'est celui que nous devrions enregistrer si le cyanure ne subissait pas de décomposition ; et nous avons montré que ce rendement théorique était constamment croissant avec la température, contrairement au rendement pratique.

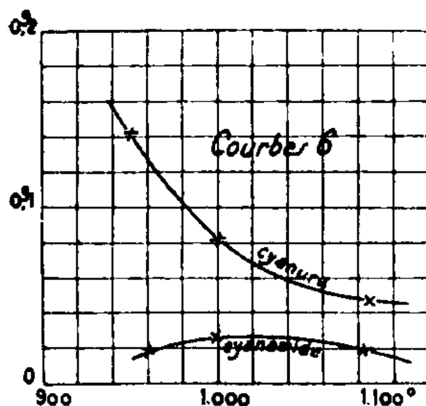
1° *Décomposition du cyanure de baryum par la chaleur.*

Nous avons porté, en atmosphère d'azote, à diverses températures, un mélange de 0,2 g. de $(CN)^2Ba$ pur et 0,8 g. de ClNa.

Voici les résultats obtenus (tableau XI et courbe 6).

TABLEAU XI.

Température	$(CN)^2Ba$ en grammes	CN^2Ba calculé en cyanure en grammes	Poids total recueilli en grammes	Perte en grammes
950°	0,141	0,0175	0,1585	0,0415
1.000	0,0816	0,0232	0,1048	0,0952
1.085	0,0475	0,0154	0,0629	0,1371



La chaleur a donc pour effet :

a) De transformer une partie du cyanure de baryum en cyanamide.

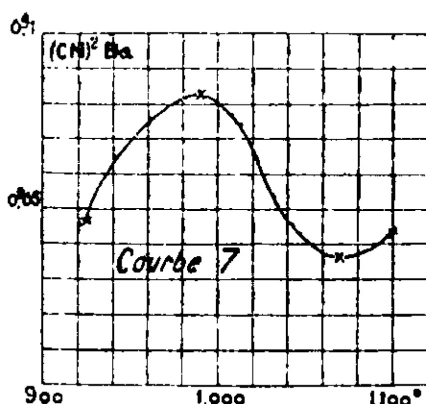
b) De détruire le cyanure, et cela d'une façon croissante avec la température.

2° *Cyanure de baryum recueilli dans les opérations résumées dans le tableau X.*

La 4e colonne de ce tableau donne les pourcentages de cyanure contenu dans les produits de la réaction, après chaque chauffe. Connaissant le poids total de ce produit (2e colonne), nous en tirons à chaque température le poids de cyanure effectivement recueilli à la fin de chaque opération.

TABLEAU XII et courbe 7

$(CN)^2Ba$ recueilli (en g.)	0,0452	0,0566	0,03525	0,0434
Température	925°	990	1.070	1.100



Cette courbe, comme celle de $R = f(T)$, présente un maximum et un minimum.

3° *Poids de cyanure formé et de cyanamide recueillie dans le tableau X.*

Nous venons de voir que le cyanure de baryum est instable aux hautes températures. Nous pouvons même calculer, à chaque température, par la courbe (6) le rapport entre le poids de cyanure mis à la chauffe et le poids qui en est recueilli. Inversement, à partir d'une certaine quantité de cyanure dosé dans un produit chauffé, nous pouvons remonter au poids initial de cyanure.

Exemple : à 1000° on recueille 0,1048 g. de cyanure de baryum après la chauffe de 0,2 g. de ce sel. Soit P le poids de cyanure recueilli après une chauffe à 1000° de x g. du même cyanure, on peut trouver la valeur de x par la formule : $x = \frac{0,2}{0,148} P$.

Par un calcul analogue, nous pouvons connaître aussi la fraction de cyanure transformée en cyanamide. Redressons la courbe (7) par ce procédé. En interpolant les rapports calculés aux températures 950°, 1000° et 1.025°, nous les établissons aux températures qui nous intéressent et en déduisons les poids de cyanure formé.

Voici le détail des opérations effectuées :

TABLEAU XIII.

Température	Rapport cyanure formé / cyanure recueilli	Cyanure formé	Rapport cyanamide recueillie / cyanure recueilli	Cyanamide formée calculée en cyanure	Cyanure réellement formé à l'équilibre
925°	200/190	0,047 g.	14/190	0,003 g.	0,044
990	200/90	0,126	40/90	0,0247	0,1023
1.070	200/50	0,168	32/50	0,0344	0,1336
1.100	200/44	0,197	25/44	0,0247	0,1523
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)

A chaque température :

a) A partir de la courbe (6) nous calculons le rapport entre le cyanure recueilli et le cyanure mis en jeu (2e colonne) :

b) A partir de la courbe (7) et des rapports que nous venons de calculer, nous remontons aux cyanures formés à partir de la cyanamide initiale, en nous basant sur l'hypothèse que l'allure de la décomposition du cyanure en fonction de la température est la même dans le (1°) que dans le (2°) (3e colonne).

c) A partir de la courbe (6) nous calculons le rapport entre $(CN)^2Ba$ et CN^2Ba recueillis (4e colonne).

d) A partir de la courbe (7) et des rapports calculés à la ligne précédente, nous calculons les poids de cyanamide, exprimés eu cyanure, formés à partir du cyanure ; cyanamide qu'il ne faut pas confondre avec celle qui n'a pas été du tout transformée en cyanur au cours de la chauffe, et dont nous ne nous occupons pas actuel lement (5e colonne).

e) Dans la 6e colonne nous avons, en retranchant la cyanamide ainsi calculée du cyanure formé, trouvé le poids de cyanure que nous devrions réellement avoir, si nous travaillions sans perte, c'est-à-dire dans des conditions pouvant nous amener à l'équilibre.

CONCLUSION. — Nous pouvons maintenant calculer les rendements théoriques, en introduisant les poids initiaux de cyanamide et les poids finaux réels de cyanure :

Température	CN^2Ba initial exprimé en cyanure	$(CN)^2Ba$ formé	Rendement
925°	0,2137 g.	0,0440 g.	17 0/0
990	0,2137	0,1023	32,4
1.070	0,2137	0,1336	38,5
1.100	0,2137	0,1523	47,7

et en conclure que le rendement de transformation de la cyanamide en cyanure croît toujours avec la température, contrairement à ce qu'exprime la courbe de rendement pratique que l'on peut considérer comme la résultante des courbes suivantes :

1° Transformation de la cyanamide en cyanure ;

2° Décomposition du cyanure au prorata du cyanure formé ;

3° Transformation du cyanure en cyanamide au prorata du cyanure formé.

C. *Etude sommaire de l'équilibre* : $CN^2Ba + C \rightleftarrows (CN)^2Ba$.
La décomposition progressive des produits de la réaction, au cours même de leur formation, nous interdit l'étude systématique

de l'équilibre $CN^2Ba + C \rightleftarrows (CN)^2Ba$ dont nous avons entrevu plus haut l'existence. Nous avons tout de même pu nous rendre compte que cette transformation était équilibrée, par une série d'expériences dans lesquelles nous avons traité tantôt le cyanure, tantôt le mélange cyanamide + carbone. Nous avons ainsi pu retrouver, par décomposition du cyanure avec libération de carbone, le même produit final que par fixation de carbone sur la cyanamide.

Dans une première série d'expériences nous avons pris comme point de départ le résultat de la chauffe de 40 minutes à 990° d'un mélange composé de CN^2Ba, ClNa, C, dans les proportions 1 : 4 : 0,1. Le rapport $\frac{\text{cyanure}}{\text{cyanure} + \text{cyanamide}}$ est dans ce cas, 55,8 0/0. Prenant la réaction dans l'autre sens, nous avons traité à la même température une partie de cyanure avec 4 parties de sel marin. Après 1 h. 50 de chauffe, le même rapport était devenu 59,8 0/0 et après 2 h. 1/4 il était de 50 0/0.

En tenant compte des erréurs dues à la décomposition du cyanure, on peut donc penser que les deux transformations inverses ont conduit au même résultat, ce qui nous a fait dire que nous avions affaire à un équilibre.

Nous sommes arrivé à la même conclusion dans le cas, plus particulier, où, à cause de la présence d'un excès de charbon, il n'y avait aucune formation de cyanure à partir de la cyanamide. C'est ce qui se passe, par exemple, lors de la chauffe à 925° pendant 3/4 h., du mélange CN^2Ba, ClNa, C, dans les proportions 1 : 4 : 1,8. On obtient R = 0. Inversement, la chauffe à 925° pendant 2 h. 1/2 de $(CN)^2Ba$, ClNa, C, dans les mêmes proportions a donné à l'analyse :

$(CN)^2Ba$: 0 $\qquad$ CN^2Ba : 10,6 0/0

ce qui signifie qu'il y a eu décomposition totale du cyanure.

Ici encore, cela nous permet de conclure à l'existence d'une réaction équilibrée. Mais nous devons ajouter qu'un point reste inexpliqué, c'est l'influence défavorable, si caractérisée, d'un excès de carbone, et nous pouvons dire tout de suite que cette remarque s'appliquera à propos de toutes les cyanamides.

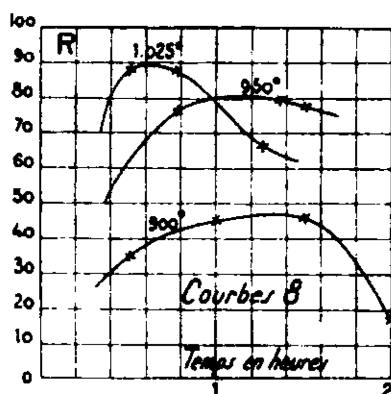
Cyanamide de calcium.

Comme pour la cyanamide de baryum, nous avons étudié l'influence sur le rendement de transformation :

1° De la durée de la réaction ;

2° De la concentration des constituants du mélange étudié, et cela à diverses températures.

Temps de réaction. — L'influence de ce facteur est mise en évidence dans les tableaux XIV, XV, XVI et illustrée par les courbes 8. On y voit, en face de chaque durée de réaction, les pourcentages en cyanamide, cyanure et chlorure mesurés, et le rendement pour cent calculé, se rapportant au produit recueilli.



Tablbau XIV.

A 900° : CN^2Ca, ClNa, C, dans les proportions 1 : 2 : 0,5.

Temps en heures	CN^2Ca 0/0	$(CN)^2Ca$ calculé en cyanamide 0/0	ClNa 0/0	Rendement 0/0
1/2	5,9	3,17	63,5	34,9
1	3,9	3,27	62,4	45,6
1 1/2	8,3	7,2	70,9	46
2	4,41	0,93	60,2	17,2

Tableau XV.

A 950° : CN^2Ca, ClNa, C, dans les proportions 1 : 4 : 0,5.

Temps en heures	CN^2Ca 0/0	$(CN)^2Ca$ 0/0 calculé en cyanamide	ClNa 0/0	Rendement 0/0
3/4	2,24	5,69	63	71,6
1 20	1,8	6,49	79,5	78,2
1 1/2	4,6	5,94	76	78

Tableau XVI.

A 1.025° : CN^2Ca, ClNa, C, dans les proportions 1 : 4 : 0,2.

Temps en heures	CN^2Ca 0/0	$(CN)^2Ca$ calculé en cyanamide	ClNa 0/0	Rendement 0/0
1/2	0,816	6,07	66,6	88
3/4	0,75	5,05	85,5	87
1 1/4	2,9	5,47	82	66,5

Ces tableaux nous montrent l'existence d'un maximum de rendement en fonction du temps de réaction et expriment d'autre part que la vitesse croît avec la température, ce qui est normal.

Tableau XVII.

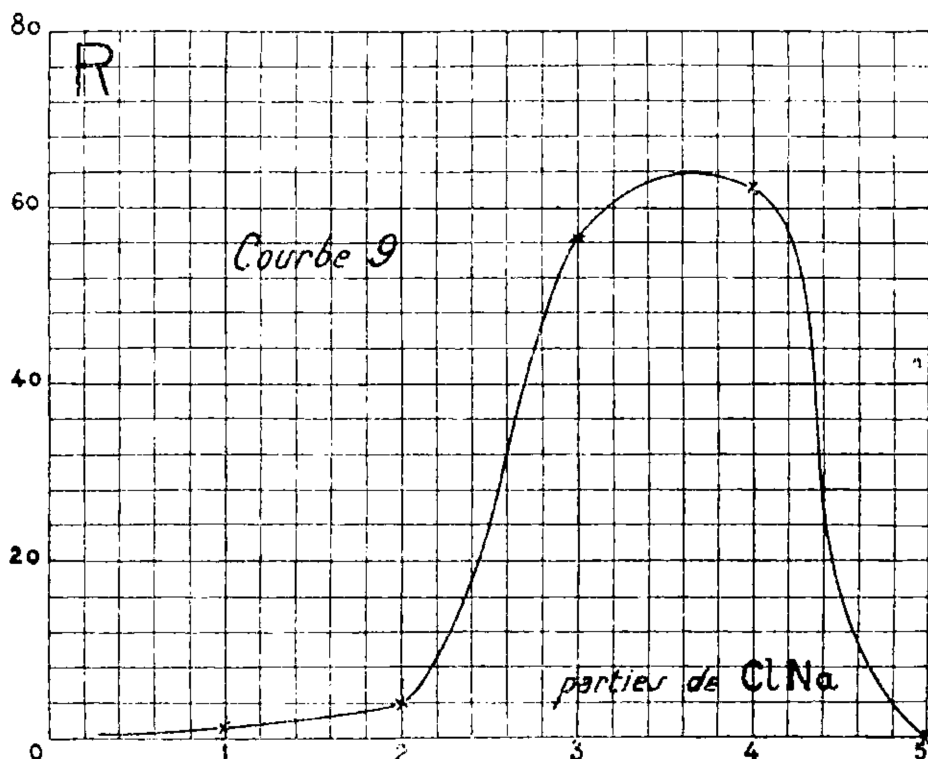
Influence de la concentration en ClNa.

A 900° pendant 1 h. 20 réaction entre CN^2Ca : 1 partie, C : 1/2 partie et ClNa en proportions variables.

Parties de ClNa	CN^2Ca 0/0	$(CN)^2Ca$ 0/0 calculé en cyanamide	ClNa 0/0	Rendement 0/0
1	2,09	0,24	45	1,08
2	3,27	3,9	62	1,8
3	1,93	2,5	69,2	56,3
4	7,5	12,8	76,1	62,2
5	traces de cyanure			0

Le meilleur rendement correspond à 4 parties de chlorure de sodium.

Influence de la concentration en C. — Les expériences ont été faites à 900°, 950° et 1000° (tableaux XVIII, XIX et XX) courbes 9 et 10.



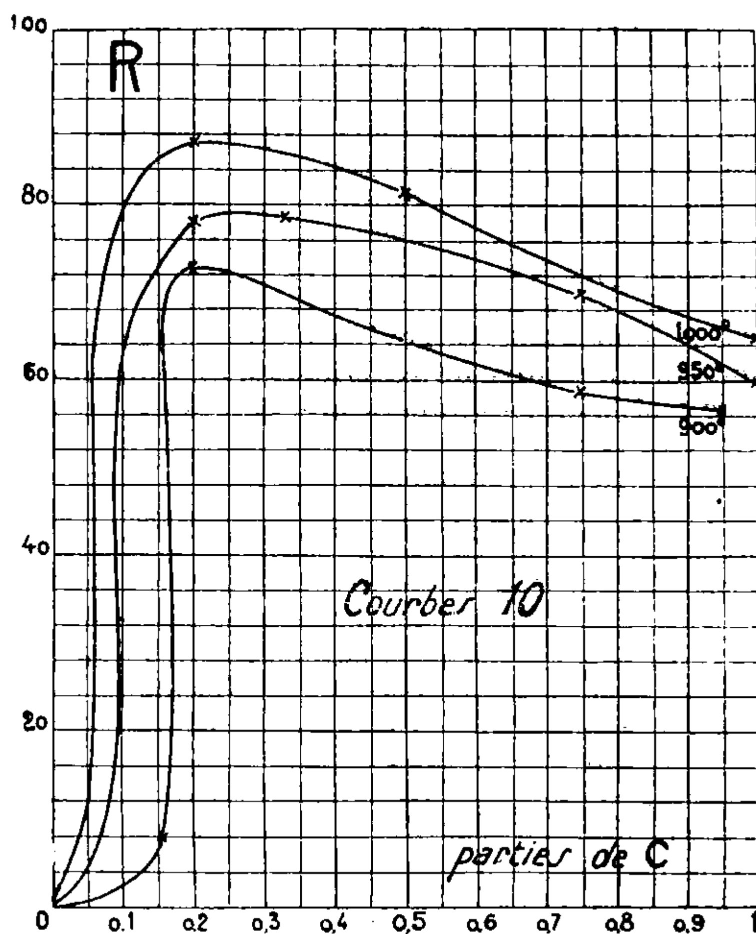


Tableau XVIII.

A 900° pendant 1 h. 20, réaction entre 1 partie de cyanamide, 4 p. de chlorure de sodium et des quantités variables de charbon.

Parties de C	CN^2Ca 0/0	$(CN)^2Ca$ 0/0 en cyanamide	ClNa 0/0	Rendement 0/0
0.16	12	1,07	74	8,2
0,2	2.15	5,67	81	72.5
0.5	2.5	5,5	80.3	64.6
0,75	3,5	5,21	70	58.6

La teneur en carbone la plus favorable correspond au cinquième du poids de la cyanamide.

On retrouve ce résultat à 950° et à 1000° :

Tableau XIX.

A 950°

Parties de C	CN^2Ca 0/0	$(CN)^2Ca$ 0/0 en cyanamide	ClNa 0/0	Rendement 0/0
0,2	1,8	6,49	72.5	78,3
0,33	1,15	4,17	83	78,3
0,75	3,22	7,97	75	70
1	1,9	2,77	74.5	59,3

Tableau XX.

A 1.000°

Parties de C	CN^2Ca 0/0	$(CN)^2$ 0/0 en cyanamide	ClNa 0/0	Rendement 0/0
0,2	0,75	5,05	85,2	87
0,5	1,99	5,47	82	80,6
1	2,16	4,01	83,2	65

En outre il nous a semblé intéressant de comparer certains de ces chiffres avec ceux que nous obtenons en nous rapprochant des conditions industrielles : chlorure de sodium et cyanamide dans le rapport de 9 à 10, comme l'indiquent les documents américains, additionnés de proportions variables de carbone : tableaux XXI et XXII.

Tableau XXI.

A 950°

Parties de C	Rendement
0,3	15,56
0,55	45
0.75	47,5
1	44,5
2	32,7

Tableau XXII.

A 1.000°

Parties de C	Rendement
0,3	44,8
0,5	37.3
1	46.9

Conclusions. — Il ressort des tableaux et des courbes que nous venons d'établir :

1° Que pour chaque mélange le rendement croît toujours avec la température, conformément au caractère endothermique de la réaction :



$$CN^2Ca + C = (CN)^2Ca - 38.500 \text{ cal.}$$

2° Qu'il existe une concentration optimum des trois constituants dans le mélange, et qu'elle varie peu avec la température. Notons qu'on obtient le meilleur rendement à 1.000° en ajoutant 4 parties de sel marin et 0,2 parties de charbon à une partie de cyanamide.

Remarques. — Tout ceci est d'accord avec la pratique industrielle qui n'ajoute pas de carbone au mélange initial, car elle utilise de la « cyanamide technique » où se trouve naturellement 12 0/0 environ de graphite pour 60 0/0 de cyanamide pure.

Le fait que l'industrie n'opère pas avec une ajoute de chlorure de sodium supérieure à 90 0/0 par rapport à la cyanamide — bien que, d'après nos chiffres, le rendement de transformation en soit affaibli — peut s'expliquer de la façon suivante : il importe surtout, en pratique, d'avoir une grande proportion de cyanure sous un faible volume, et on ne peut pas songer, même pour avoir un meilleur rendement, à alourdir le produit industriel de 4 fois son poids de chlorure. Signalons aussi l'élévation du prix de revient qui en résulterait. On augmente d'ailleurs considérablement le pourcentage en cyanure produit en effectuant la transformation à une température beaucoup plus élevée.

Cyanamide de zinc.

Une première chauffe à 875° d'un mélange contenant 4 parties de chlorure de sodium et 1/2 partie de carbone, pour une de cyanamide, ne nous a donné aucune trace de cyanure, mais l'analyse a révélé une perte importante de cyanamide.

Ce résultat nous a fait penser que le rendement nul de l'opération provenait peut-être, non pas de la non-formation de cyanure, mais de sa destruction au fur et à mesure de sa production; et cela nous a conduit à faire l'étude systématique de l'action de la chaleur sur le cyanure de zinc.

A. *Action de la chaleur sur le cyanure de zinc.* — Nous avons opéré sur le cyanure de zinc de Poulenc, corps blanc dosant 36,6 0/0 en cyanure.

Une chauffe de 25 min. à 950° a donné un produit dosant 26 0/0 en $(CN)^2Zn$.

Une chauffe de 40 min. à 550° a conduit à une poudre légèrement grise contenant 32,5 0/0 de $(CN)^2Zn$ et 0,7 0/0 de cyanamide zincique, calculée en cyanure.

Une chauffe de 40 min. à 400° a transformé le cyanure initial en un corps dosant 34,6 0/0 en $(CN)^2Zn$ et 1,4 pour 0/0 en CN^2Zn.

Nous constatons donc une destruction progressive du cyanure à mesure que croît la température. En effet :

Température	400°	550°	950°
Perte en cyanure 0/0	0,6	3,4	10,6

Nous avons conclu de ces expériences qu'une opération quelconque mettant en jeu du cyanure de zinc ne doit pas s'effectuer à une température beaucoup plus haute que 550°.

Nous avons remplacé le chlorure de sodium, qui fond à 800°, par un corps plus fusible : l'eutectique chlorure de lithium : 40,5 parties en molécules, chlorure de potassium : 59,5 parties en molécules, mélange fondant à 352°. Son emploi nous a permis de poursuivre notre étude aux températures comprises entre 400 et 800°.

B. *Etude de l'action de la chaleur sur un mélange de cyanamide zincique, de carbone et de chlorures alcalins.* — Malgré ce changement, nous n'avons jamais eu de formation de cyanure à partir de la cyanamide zincique, comme le montrent les essais suivants.

Dans cette série d'expériences nous avons remarqué qu'il s'échappait parfois du four des fumées blanches. Retenues dans un laveur à acide sulfurique dilué, nous y avons recherché le zinc.

1) A 400° : la réaction entre les constituants du mélange : CN^2Zn, ClK-ClLi, C, dans les rapports 1 : 8 : 0,5 donne un produit contenant 3,56 0/0 de cyanamide et pas de cyanure; le zinc manquant a été retrouvé dans le laveur à l'état métallique.

2) A 550° : Le même mélange donne 1,3 0/0 de cyanamide et pas de cyanure. On obtient une poudre noire, mais qui diffère essentiellement de celle recueillie dans l'essai précédent par le fait qu'on y a retrouvé à l'analyse la totalité du zinc.

3) A 875°, enfin : un mélange contenant 18 0/0 de cyanamide donne après réaction 14 0/0 de cyanamide et pas de cyanure.

On peut tirer de ces essais les conclusions suivantes :

1° La décomposition de la cyanamide zincique croît avec la température, comme le montrent les expériences 1) et 2);

2° Cette décomposition est pratiquement empêchée par immersion totale dans un bain de sel alcalin : expérience 3);

3° La cyanamide se décompose en zinc et en un corps de la famille du cyanogène avec dépôt de charbon suivant un processus que l'on peut représenter par :



$$x\,CN^2Zn \longrightarrow x\,Zn + C^{x-y}N^{2x} + y\,C$$

Le zinc s'échappe de la nacelle quand il se trouve dans un mélange mal fondu (expérience 1) et il y reste dans le cas contraire (exp. 2).

Conclusion. — Le résultat pratique de cette étude est que les conditions de nos expériences sont telles que nous ne pouvons pas avoir simultanément de la cyanamide et du cyanure de zinc. En effet, ou bien le cyanure est instable, comme cela se passe aux hautes températures, ou bien la cyanamide subit une décomposition assez importante pour empêcher sa transformation en cyanure; c'est le cas des réactions menées à basse température, dans lesquelles la cyanamide est mal immergée dans le mélange incomplètement liquéfié de sel alcalin et de charbon.

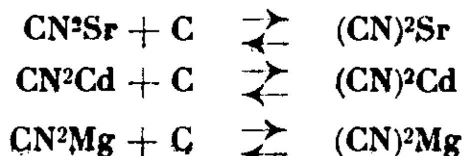
Nous ne pouvons donc pas poursuivre sur la cyanamide zincique les séries d'expériences que nous effectuons sur les autres cyanamides.

Cyanamides de strontium, de cadmium et de magnésium.

Nous n'avons pas poussé l'étude de la transformation de ces cyanamides en cyanures aussi à fond que nous l'avons fait pour les cyanamides barytique et calcique. Nous nous sommes borné à déterminer la composition optimum des constituants de la nacelle et à étudier, sur un tel mélange, la variation du rendement avec la température.

Les courbes $R = f(T)$ que nous avons obtenues avec les diverses cyanamides sont tout à fait comparables à celle relative à la cyanamide de baryum.

Nous avons conclu à uu parallélisme entre les diverses phénomènes que ces courbes représentent ; c'est-à-dire que nous avons imaginé la décomposition d'une fraction du cyanure formé, et sa transformation partielle en cyanamide. Cela nous a conduit à supposer l'existence des réactions réversibles.



$$CN^2Sr + C \rightleftarrows (CN)^2Sr$$
$$CN^2Cd + C \rightleftarrows (CN)^2Cd$$
$$CN^2Mg + C \rightleftarrows (CN)^2Mg$$

Cyanamide de strontium.

Détermination des concentrations optima de la nacelle. — Les résultats de ces recherches sont consignés dans les tableaux XXIII, XXIV et XXV, qu'accompagne la courbe 12.

Tableau XXIII. — A 925° réaction entre une partie de CN^2Sr, 4 parties de ClNa et des proportions variables de C.

Parties de C	CN^2Sr 0/0	$(CN)^2Sr$ 0/0	Rendement 0/0
0,1	2,85	4,48	61,1
0,2	3,04	3,77	54,9

Tableau XXIV. — A 925° réaction entre 1 p. de CN^2Sr, 0,1 p. de C et des proportions variables de ClNa :

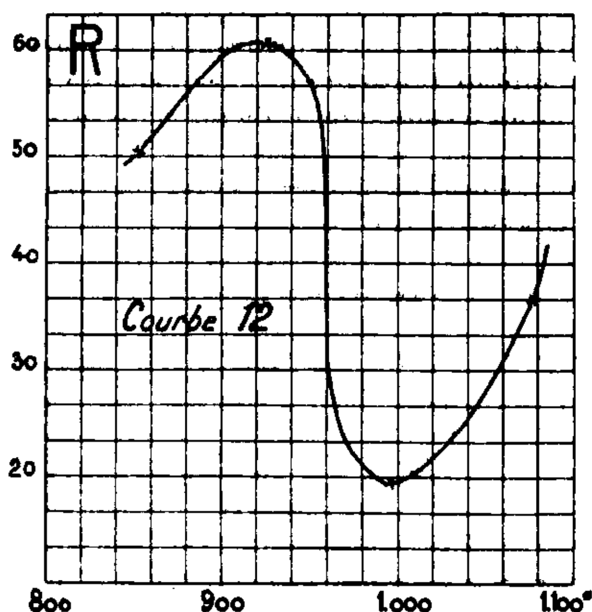
Parties de ClNa	CN^2Sr 0/0	$(CN)^2Sr$ 0/0 en cyanamide	Rendement 0/0
3	2,7	2,79	50,8
4	2,85	4,48	61,1
5	2,66	4,1	60,7
6	2,32	2,82	54,8

Ces tableaux nous montrent que les meilleures proportions sont : ClNa : 4 parties, C : 0,1 partie pour une partie de cyanamide.

Influence de la température. — C'est un mélange de cette composition que nous avons soumis à des températures croissantes. Voici les résultats obtenus :

TABLEAU XXV.

Température	CN^2Sr 0/0	$(CN)^2Sr$ 0/0 en cyanamide	ClNa	Rendement 0/0
850°	4,17	4,2	72,3	50,2
925	2,85	4,48	71,7	61,1
965	5,75	1,4	82,3	19,5
1075	4,48	2,64	88,9	37,7



Nous ne tirons pas de conclusions certaines de cette courbe, nous nous contentons de la comparer à la courbe correspondante relative à la cyanamide barytique, car elle présente comme celle-ci un maximum et un minimum.

Cyanamide de cadmium.

La cyanamide et le cyanure de cadmium sont deux corps facilement décomposés par la chaleur, comme le prouvent la variation du rendement avec la température et, d'une façon générale, l'analyse des produits de réaction. Deux exemples suffisent à le montrer : après chauffage à 825° et 900° d'un mélange contenant 0,2 g. de cyanamide pure, on retrouve respectivement 40 et 25 mg. de (cyanure + cyanamide).

Par cette propriété, ces sels se rapprochent de ceux de zinc; ils ont pourtant une stabilité suffisante pour que nous ayons pu les étudier comme les sels de strontium.

Détermination des concentrations optima de la nacelle. — A ces expériences se rapportent les tableaux XXVI et XXVII.

TABLEAU XXVI. — A 825° : chauffe de 4 parties de ClNa avec 1 p. de CN^2Cd et des quantités variables de C.

Parties de C	CN^2Cd 0/0	$(CN)^2Cd$ calculé en cyanamide	Rendement 0/0
0,1	3	2,11	41,2
0,2	2,63	1,24	32

TABLEAU XXVII. — A 835° chauffe de 0,1 partie de C avec 1 p. de CN^2Cd et des quantités variables de ClNa.

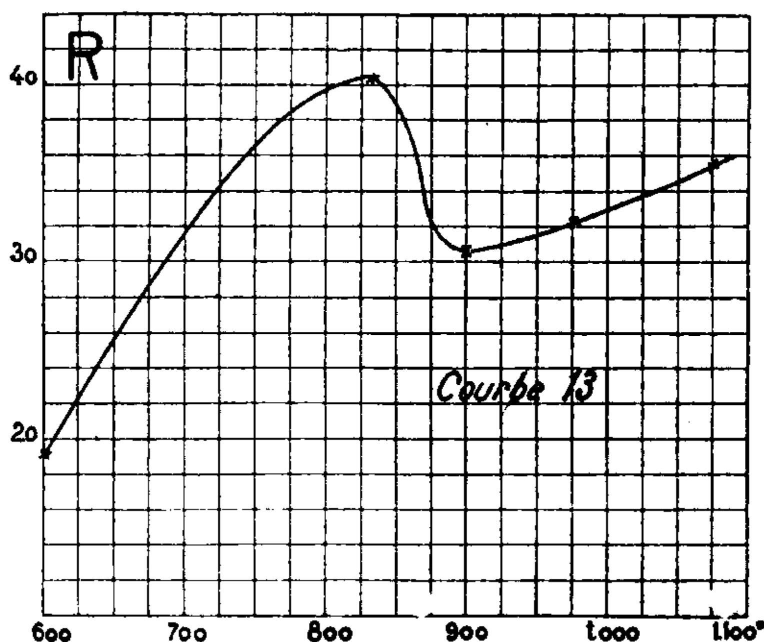
Parties de ClNa	CN^2Cd 0/0	$(CN)^2Cd$ 0/0 en cyanamide	Rendement 0/0
3	7,62	traces	0
4	3	2,11	41,5
5	4,97	0,475	8,75

C'est donc avec 4 parties de chlorure et 0,1 partie de charbon qu'on obtient le meilleur rendement. C'est sur un mélange de cette composition que nous avons étudié l'action de la température.

Influence de la température. — Voici les résultats trouvés (tableau XXVIII et courbe 13) (*).

TABLEAU XXVIII.

Température	CN^2Cd 0/0	$(CN)^2Cd$ 0/0 en cyanamide	Rendement 0/0
600°	6,95	1,65	19,2
825	3	2,11	41,2
900	1,72	0,76	30,6
975	1,39	0,672	32,6
1.075	2,91	1,60	35,5



CONCLUSION. — Comme pour les cyanamides de baryum et de strontium, la courbe de rendement en fonction de la température croît, passe par un maximum, décroît, présente un minimum et recommence à croître. Les mêmes phénomènes se retrouvent avec une avance par rapport à la température, puisque le minimum se trouve ici vers 900° alors qu'il se place à 1.000° pour la cyanamide de strontium et vers 1025° pour celle de baryum.

(*) *Remarque.* — Pour la chauffe à 600°, nous avons remplacé le chlorure de sodium par le poids équivalent en chlore de l'eutectique ClK-ClLi.

Cyanamide de magnésium.

L'étude de la transformation de la cyanamide de magnésium en cyanure est calquée sur celle relative à la cyanamide de cadmium.

Détermination des concentrations optima de la nacelle. — Ces expériences ont été faites à 900°.

A cause de la richesse en azote du composé de formule CN^2Mg, les mélanges de proportions pondérales :

CN^2Mg 1 p., ClNa 4 p., C 0,1 p., et CN^2Mg 1 p., ClNa 4 p., C 0,2 p.

n'ont donné que de faibles rendements de transformation; soit respectivement : 2,6 et 5,33 0/0.

En augmentant les teneurs en sel marin et en charbon nous avons enregistré un fort accroissement du rendement.

Ces résultats sont consignés dans les tableaux XXIX et XXX et illustrés par la courbe 14.

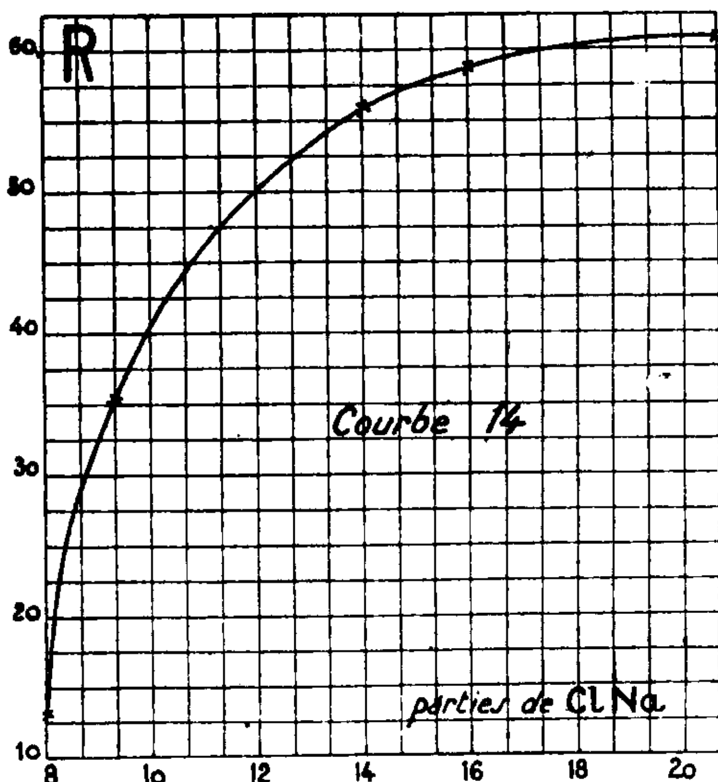


TABLEAU XXIX.

A 900° — CN^2Mg : 1 p., ClNa : 8 p., C : proportions variables.

Parties de C	CN^2Mg 0/0	$(CN)^2Mg$ 0/0 en cyanamide	Rendement 0/0
0,2	7,94	1,575	16,7
0,24	2,91	1,60	35,5
0,3	3,95	1,455	27,3

TABLEAU XXX.

A 900° CN^2Mg : 1 p., C : 0,24 p., ClNa en proportions variables.

Parties de ClNa	CN^2Mg 0/0	$(CN)^2Mg$ 0/0 en cyanamide	Rendement 0/0
8	3,74	1,535	12,95
9,5	2,91	1,60	35,5
12,3	1,635	1,60	49,5
14	1,35	1,84	57
16	0,65	0,856	58,8
20	1,05	1,24	60,7

Au lieu de présenter un maximum comme dans le cas des autres cyanamides nous voyons ici la courbe $R = f(T)$ monter constamment en tendant vers un palier.

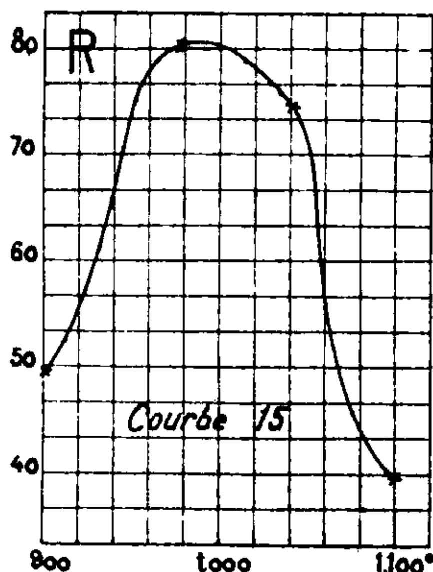
Pour des questions de commodité nous avons choisi, pour le soumettre à diverses températures, le mélange de composition :

CN^2Mg : 1 p., ClNa ; 12 p., C : 0,24 p.,

Influence de la température. — Voici les résultats trouvés (tableau XXXI et courbe 15).

TABLEAU XXXI.

Température	CN^2Mg 0/0	$(CN)^2Mg$ 0/0 en cyanamide	Rendement 0/0
900°	1,635	1,60	49,5
975	2,08	2,27	81,5
1.040	0,514	1,494	74,7
1.100	5,84	3,80	39



Ici encore la courbe $\rho = f(T)$ passe par un maximum.

Nous n'avons pas pu poursuivre nos recherches assez loin dans l'échelle des températures, de sorte que nous ne savons pas si le minimum observé dans le cas des autres cyanamides se retrouve avec la cyanamide de magnésium, ou si, comme le laisse supposer le faible rendement trouvé à 1.100°, nous ne devrions pas nous attendre à avoir une courbe constamment décroissante, jusqu'à décomposition totale du radical cyanhydrique. La chute très

brusque du rendement entre 1040° et 1100° tend à le prouver.

De toutes façons, nous retrouvons, pour le magnésium, l'antagonisme signalé déjà plusieurs fois entre les réactions de formation et de décomposition du cyanure.

Remarque : L'examen des diverses courbes de rendement en fonction de la température nous amène à constater que trois de ces courbes : celles relatives au baryum, au strontium, et au cadmium, présentent un maximum et un minimum. En comparant les abscisses de ces points, nous trouvons qu'elles décroissent quand on passe du baryum au strontium et au cadmium ; comme elles sont liées à la stabilité des cyanures vis-à-vis de la température, nous en concluons que le radical (CN) forme avec les métaux baryum, strontium et cadmium des dérivés de stabilité décroissante. Cela permet de supposer qu'en opérant à des températures plus élevées, nous trouverions aussi un maximum et un minimum dans les courbes de rendement relatives aux cyanamides de calcium et de magnésium.

Bibliographie.

1. Margueritte et Sourdeval, *C. R.*, 1866, t. **63**, p. 1100.
2. Kuhling et Bertold, *Z. angew. Chem.*, 1909, t. **2**, p. 193; (*D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 310 ; *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 28.
3. Hara et Miura, *Technology reports of the Tôhoku Imp. Univ.*, t. **4**, p. 29-49 ; *Chem. Ztrbl.*, 1925, t. **3**, p. 1300.
4. Franck et Caro, D. R. P. 467, 479.
5. Franck et Heimann, *Z. angew. Chem.*, 1931, t. **44**, p. 372.
6. Kadleck-Fleck, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 699.
7. W. S. Landis, *Trans. Amer. Elektroch. Soc.*, 1920, t. **37** p. 653 ; *Chem. Metall. Engin.*, 1920, t. **22**, p. 265 ; *Z. angew. Chem.*, 1026, p. 1465.
8. Bredig, Fraenkel, Wilke, *Z. Elektroch.*, 1907, t. **13**, p. 607.
9. H. Kappen, *Chem. Ztg.*, 1911, p. 950, 601, 1045.
10. K. D. Jacob, *Ind and Eng. Chem.*, 1923, p. 1175.
11. W. Wagner, *Z. angew. Chem.*, 1923, t. **1**, p. 10.
12. Caro, *Z. angew. Chem.*, 1910, p. 1873 et 2505.
13. G. H. Buchanan, *Ind. and Eng. Chem.*, 1923, p. 637.
14. A. Nanussi, *Giorn. Chem. ind. applicata*, 1923, t. **5**, p. 168.
15. A. Grammont, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 123.
16. Grube et Kruger, *Z. angew. Chem.*, 1914, p. 356 ; *Chem. Soc. Trans*, 1914, p. 356.
17. Kameyama, *J. Coll. Engin. Tokio Imp. University*, 1920, p. 185.
18. Moniteur de Quesneville, 1912, p. 28.
19. M[lle] C. Granier, *La cyanamide calcique*, p. 194. Gauthier-Villars.
20. Monnier, *Chem. Ztg.*, 1911, p. 601.
21. Dimlage, *Chem. Ztg.*, 1911, p. 114 et 1045.
22. Perotti, *Gazz. chim. ital.*, (2), t. **35**, p. 228, 1505 ; *Chem. Zentralblatt*, 1905 (2), p. 1053 ; *Z. angew. Chem.*, 1921, t. **4**, p. 26.
23. Sisley *Bull. Soc. chim.*, 1899, t. **21**, p. 708.

N° 145. — Sur les réactions entre les dérivés bromo-nitrés du toluène et le sel sodique du thiophénol; par Ed. BOURGEOIS et Jean HENRION.

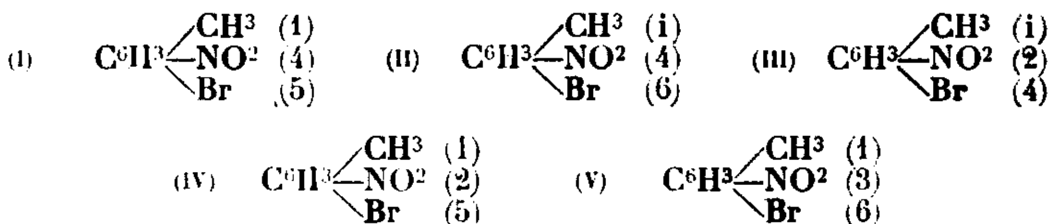
(27.7.1932.)

On sait que les dérivés halogénés des hydrocarbures aromatiques chez lesquels l'halogène est directement fixé à un noyau benzénique ne manifestent qu'exceptionnellement l'aptitude aux doubles décompositions. Diverses constatations tendent à établir, cependant, que celle-ci peut leur être conférée quand on introduit dans la molécule un groupe nitré NO^2 en remplacement d'un atome d'hydrogène de la chaîne cyclique (1).

Toutefois, Bourgeois et Huber (2), en étudiant l'action des trois bromo-nitro-benzènes sur le phénylmercaptate sodique, ont observé que cette action activante exercée par NO^2 sur la réactivité de l'halogène est subordonnée à la position qu'occupe le groupe nitré par rapport au brome. Quand ce groupe est en ortho ou en para, le brome exécute aisément la double décomposition conduisant à la formation du bromure de sodium et de sulfure de phényle nitré; mais quand il est en méta, l'aptitude réactionnelle du brome n'est pas manifestement accrue et la réaction observée est totalement différente : il n'y a pas production de BrNa, mais de bisulfure de phényle et d'un produit rouge indéterminé, non volatil et insoluble dans tous les dissolvants usuels.

Il nous a paru intéressant de rechercher si cette orientation différente de la réaction suivant la position du NO^2 par rapport à l'halogène se produit d'une manière générale avec les dérivés bromonitrés des hydrocarbures aromatiques. Dans le présent travail, nous avons déterminé comment se comportent ceux du toluène à l'égard du sel sodique du thiophénol $C^6H^5.SNa$.

La théorie prévoit l'existence de dix monobromo-mononitro-méthylbenzènes, dont actuellement huit ont été préparés; nous ne nous occuperons, pour le moment, que de ceux que l'on obtient, soit par bromation directe des méta et para-nitrotoluènes, soit par nitration directe des méta et para-bromotoluènes. La constitution moléculaire des cinq bromo-nitrés que nous avons ainsi obtenus est suffisamment bien établie; un seul (I) possède le brome en ortho par rapport à NO^2 ; deux l'ont en méta : (II) et (III); deux enfin l'ont en para : (IV) et (V).



(1) Voir notamment : BLANKSMA, *Rec. Tr. chim., P.-B.* et *B.* 1900 (2), t. 4; 1901, t. 5; 1904, t. 7. — BOURGEOIS et HUBER, *Id.*, 1911 (3), t. 1. p. 33.
(2) BOURGEOIS et HUBER, *loc. cit.*

Nous avons aussi déterminé comment se comporte le bromo-dinitré :



dans leqnel le brome est à la fois en ortho et en para par rapport à NO^2.

L'étude de l'action du phénylmercaptate de sodium sur chacun de ces six bromo-nitrés nous a conduit aux constatations suivantes.

I. — Les deux bromo-nitrés dans lesquels le brome est en para par rapport à NO^2 réagissent facilement par double décomposition sur le thiophénate sodique : il y a précipitation de BrNa et formation des sulfures mono-nitrés correspondants.

II. — Il en est de même pour l'isomère qui a Br et NO^2 en ortho l'un par rapport à l'autre; la réaction est même plus rapide qu'avec les deux isomères para, ce qui est en accord avec ce que Bourgeois et Huber ont observé en comparant la vitesse de réaction de l'*o*-bromo-nitrobenzène à celle du para.

III. — Les deux isomères dans lesquels NO^2 est en méta par rapport au brome se comportent dans les mêmes conditions réactionnelles d'une manière toute différente.

D'abord, ni l'un ni l'autre, par leur brome, ne réagissent par double décomposition : on ne constate aucune formation de BrNa. Avec le CH^3(1)-NO^2(4)-Br(6)- benzène, on obtient aisément du bisulfure de phényle et un produit, rouge brun, contenant du brome et de l'azote. Ce produit est insoluble dans tous les dissolvants habituels (alcool, éther, benzène, sulfure et tétrachlorure de carbone, chloroforme, acide acétique); il est infusible et il ne se volatise pas sans décomposition, même sous les pressions les plus réduites. Les méthodes ordinaires de séparation et de purification ne lui étant pas applicables, nous n'avons pu en poursuivre la caractérisation.

Nous nous trouvons ici en présence d'une réaction analogue à celle observée par Bourgeois et Huber avec le *m*-bromo-nitrobenzène. Le groupe NO^2 en méta par rapport au brome ne rend pas celui-ci plus apte à la double décomposition avec le mercaptate sodique. Celui-ci réagit alors sur le groupe nitré probablement à la façon des réducteurs en milieu alcalin pour donner naissance, avec condensation moléculaire, à des substances du type des azoxy ou des azoïques.

IV. — L'autre *m*-bromo-nitrotoluène, CH^3(1)-NO^2(2)-Br(4), réagit avec le thiophénate d'une manière analogue au précédent, mais s'en distingue par la résistance énormément plus grande qu'il oppose à l'action du mercaptate. En le chauffant à l'ébullitiou pendant huit heures, avec la solution alcoolique de C^6H^5.SNa, nous n'avons obtenu qu'une quantité relativement faible d'un produit rouge indéterminé et de bisulfure de phényle, à coté d'une forte proportion de bromonitré encore inchangé.

Comme cette combinaison diffère de la précédente par la position du NO^2, qui y est en ortho par rapport à CH^3 au lieu d'y être en

para, on est incité à croire que le groupe CH^3, quand il est tout à fait voisin de NO^2, protège celui-ci de l'action réductrice de $C^6H^5.SNa$.

V. — Quand le brome est en ortho ou en para par rapport à NO^2 on constate aussi que celui-ci n'est pas attaqué par le mercaptate ou ne l'est que dans une proportion négligeable, soit parce que Br, dans ces conditions, accroît sa stabilité; soit parce que, par double décomposition, il diminue rapidement la masse active de $C^6H^5.SNa$ au point de rendre bientôt pratiquement nulle son action réductrice.

VI. — Ainsi qu'on devait s'y attendre, d'après les constatations I et II, les dérivés bromo-dinitrés, comme CH^3(1)-NO^2(2,4)- bromo (5) benzène, dans lesquels l'un des NO^2 est en ortho et l'autre en para par rapport au brome, réagissent par double décomposition avec une vitesse beaucoup plus grande que les mono-nitrés.

Partie expérimentale.

Préparation des substances de départ. — Nous avons apporté le plus grand soin à la préparation à l'état pur du thiophénol, de la solution alcoolique de son sel sodique et des bromo-nitrotoluènes. Nous donnerons quelques indications à ce sujet.

A. — *Thiophénol et son sel sodique.* Le thiophénol que nous avons employé distillait entièrement à 169°,5, sous la pression de 760 mm. de mercure. Il avait été obtenu par la réduction bien étudiée par Bourgeois (3) de l'anhydride chlorosulfonique $C^6H^5SO^2Cl$ (bouillant à 131°,4 sous 20 mm.) au moyen de poussière de zinc et d'acide chlorhydrique.

Pour préparer la solution alcoolique de son sel sodique nous avons au début simplement mélangé des quantités équivalentes de C^6H^5SH et de HONa (en nodules, de Merck), tous deux préalablement dissous dans de l'alcool éthylique ordinaire.

Cette solution contenait par conséquent de l'eau provenant de l'alcool employé, des nodules de soude (22 0/0 d'eau d'hydratation) et de la neutralisation du thiol par la soude. En faisant agir sur cette solution du *p*-bromo-nitrobenzène, par exemple, nous obtînmes un rendement en sulfure nitré beaucoup moins satisfaisant que Bourgeois et Huber qui avaient opéré avec une solution alcoolique de C^6H^5SNa tout à fait anhydre. Cette diminution du rendement est due, vraisemblablement, à l'hydrolyse d'uue partie du mercaptate en C^6H^5SH et HONa.

Nous en sommes, en conséquence, revenus au mode de préparation de solutions anhydres de thiophénate sodique employé par Bourgeois et Huber : traitement du thiophénol dissous dans l'alcool absolu par la quantité théoriquement nécessaire de sodium.

En fait, avec la solution ainsi préparée le CH^3(1)-NO^2(3)-Br(6)-benzène, par exemple. nous a donné un rendement de 90 0/0 en sulfure nitré pur alors que nous n'avions obtenu que 72 0/0 avec la solution provenant de la neutralisation dans l'alcool ordinaire du thiol par la soude.

(3) Bourgeois, *Rec. Tr. chim.*, *P.-B.* et *B.*, 1899 (2), t. 3, p. 427.

B. — *Bromo-nitrotoluènes par bromation de nitrotoluènes.*

Nous sommes partis d'un *m*-nitro-toluène soigneusement rectifié qui distillait en totalité à 230° sous la pression de 760 mm. et d'un *p*-nitrotoluène qui fondait à 54°.

Leur bromation se fait le mieux en les traitant directement par le brome sec en présence de chlorure ferrique anhydre fraîchement sublimé. Au lieu d'opérer en tubes scellés, comme l'indique Scheufelen (4), il suffit de faire arriver lentement (dix gouttes par minute) du brome sec (20 cm^3) dans le nitro-toluène (56 g.) additionné de chlorure ferrique sublimé (10 g.). La réaction commnce aussitôt à froid et se poursuit tranquillement ; à la fin, on chauffe au bain d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dégagement d'acide bromhydrique. Le produit obtenu est lavé à l'eau bouillante pour enlever Cl^3Fe, séché, puis soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite.

I. — Avec le *p*-nitrotoluène, on obtient un seul dérivé bromé, le $CH^3(1)$-$NO^2(4)$-Br(6), jaune très pâle, bouillant à 175° sous 28 mm. de mercure (165° sous 20 mm.). Sa purification achevée par cristallisation dans l'alcool, il fond à 77°,5 (75° à 77° suivant Scheufelen). Rendement : 85 0/0 de la quantité théoriquement attendue.

II. — Le *m*-nitrotoluène nous a donné deux dérivés monobromés :

a) le $CH^3(1)$-$NO^2(3)$-Br(6), bouillant à 121° sous 14 mm. de mercure et fondant, comme le précédent, après purification par cristallisation dans l'alcool, à 77°,5 (76°,3 à 78° suivant Scheufelen).

b) un isomère du précédent que nous avons amené à distiller entièrement de 147° à 148° sous la pression de 13 mm. de mercure (de 151°,5 à 152°,5 sous 14 mm.). Ce devrait être le $CH^3(1)$-$NO^2(3)$Br(4) obtenu de cette manière par Scheufelen et décrit par lui comme un solide fondant à 33-34°. Or, il nous a été impossible de faire prendre l'état solide à la substance huileuse que nous avons obtenue. Dans le doute sur son identité et, partant, sur sa constitution, nous ne l'avons pas utilisée ultérieurement.

C. — *Bromonitro-toluènes par nitration des bromotoluènes.*

I. — Le *p*-bromotoluène employé était extrait du produit brut de l'action à froid du brome sur le toluène en employant la poudre de fer comme catalyseur. Il se trouve dans la portion passant à la distillation entre 172° et 182° ; on l'en retire et on le purifie par une série de congélations fractionnées, puis de cristallisations dans l'alcool. Il fondait à 28°,5.

Ce bromotoluène, traité à 0° par de l'acide nitrique fumant, fournit deux dérivés nitrés (5) :

a) le $CH^3(1)$-$NO^2(2)$-Br(4), bouillant à 256° et fondant, quand il est pur, à 47° (45°,5-47°, suivant Wroblewski) :

b) une huile distillant, après plusieurs rectifications, entre 151°,5 et 152°,5 sous la pression de 14 mm. Cette substance est identique à celle que nous avons obtenue en bromant le *m*-nitrotoluène : des

(4) Scheufelen, *Ann. Chem.*, t. **231**, p. 180.
(5) Wroblewski, *Ann. Chem.*, t. **168**, p. 176.

mélanges de ces deux huiles eu diverses proportions bouillaient, en effet, à 151°,5-152°,5 (H = 14 mm.); nous avons également échoué dans toutes nos tentatives pour la solidifier.

II. — Nous avons préparé le *m*-bromotoluène par la méthode de Wroblewski (6) en partant de la *p*-acétotoluidine; nous n'avons utilisé que la portion qui, après plusieurs rectifications, distillait entre 182° et 183° sous la pression normale.

La réaction entre ce bromure et l'acide nitrique fumant même maintenu à 0° est extrêmement violente et fournit surtout des dérivés binitrés, principalement le CH^3(1)-diuitro (2,4)-bromo-(5) fondant à 103° que nous avons employé dans ce travail.

En faisant arriver lentement l'acide nitrique à 100 0/0 dans le *m*-bromotoluène refroidi à 0° nous avons suffisamment modéré la réaction pour réduire à peu de chose la formation des dinitrés; dans ces conditions le produit principal de la nitration est un mélange de deux mononitrés, l'un solide, l'autre liquide que l'on sépare par essorage à — 20°.

a) Le premier, purifié complètement par des cristallisations dans l'alcool, fondait à 55°,5 et bouillait à 267° sous la pression normale: c'est le CH^3(1)-NO^2(2)-Br(5)-benzène (7);

b) l'autre, restant totalement liquide à — 20°, distillait constant, après quelques rectifications, à 269°. C'est le CH^3(1)-NO^2(4)-Br(5) presque totalement débarrassé de l'isomère solide fondant à 55°,5 ainsi que nous l'avons constaté dans la suite.

Réactions entre les bromo-nitro-toluènes et le thiophénate de sodium.

Toutes nos expériences ont été exécutées d'une manière identique: dans la solution anhydre, préparée comme nous l'avons dit précédemment, de 13,2 g. (1/10 de mol.) de C^6H^5.SNa dans 100 cm^3 d'alcool absolu, on laisse couler lentement la solution d'un dixième de mol. du bromo-nitré dans l'alcool absolu, ou mieux, dans un mélange d'alcool et d'éther anhydres, la plupart des bromo-nitrés étant peu solubles dans l'alcool froid. A la température ordinaire, la réaction s'établit aussitôt; on en assure l'achèvement en chauffant sur le bain d'eau. On chasse ensuite par distillation l'éther et une partie de l'alcool, puis on additionne d'eau la portion restante de la solution pour précipiter totalement les produits organiques de la réaction.

I. *Réaction avec* $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \ (1) \\ NO^2 \ (3) \\ Br \ (6) \end{cases}$ (Br en para par rapport à NO^2).

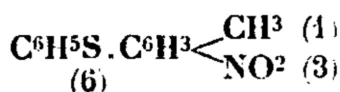
Au bout de quelques minutes, on voit déjà se déposer sur les parois du ballon de petits cristaux de BrNa; la couleur de la solution vire du jaunâtre à l'orangé, puis au rouge. Après une heure et

(6) Wroblewski, *Ann. Chem.*, t. **168**, p. 153.
(7) Wroblewski, *Ann. Chem.*, t. **168**, p. 170. — Grete, *Ann. Chem.*, t. **177**, p. 246.

demie sur le bain d'eau, le dépôt de BrNa n'augmente plus; on traite immédiatement la solution par de l'eau qui y produit une abondante précipitation d'une substance jaune; celle-ci lavée à l'eau, puis essorée, se dissout complètement dans l'alcool chaud. Cette solution, par refroidissement, puis par évaporation progressive, donne des jets successifs de cristaux identiques fondant à 82° ou à 81°. Nous n'avons pu en retirer d'autre substance.

Par de nouvelles cristallisations, nous avons obtenu de beaux cristaux lamellaires jaune citron qui, tout à fait purs, fondent à 82°,8 et bouillent à 260° sous la pression de 62 mm. de mercure.

Cette substance est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, beaucoup plus soluble à chaud, ainsi que dans l'éther. C'est le sulfure de phényl-tolyle mononitré :



$$C^6H^5S\underset{(6)}{.}C^6H^3<^{CH^3\ (1)}_{NO^2\ (3)}$$

Analyses — Subst., 0,1346 g.; CO^2, 0,314 g.; H^2O, 0,059 g. — I. Subst., 0,0922 g.; N^2, 5 cm³ à 25° sous 758 mm. — II. Subst., 0,0778 g.; N, 4 cm³ à 20° sous 761,5 mm. — Subst., 0,1956 g.; SO^4Ba, 0,1872 g. — Trouvé : C 0/0, 63,65; H 0/0, 4,87; N 0/0, 6,01 et 5,93; S 0/0, 13,13. — Calculé pour $C^{13}H^{11}SNO^2$: C 0/0, 63,65; H 0/0, 4,51 ; N 0/0, 5,71 ; S 0/0, 13,07.

Rendement en produit pur : 90 0/0.

La sulfone correspondante s'obtient aisément en oxydant ce sulfure nitré (3,5 g.) dissous dans l'acide acétique par 2 g. de permanganate de potassium en solution aqueuse concentrée. Après une heure de chauffe sur bain d'eau, on traite par une solution aqueuse de sulfite acide de sodium qui dissout le peroxyde de manganèse hydraté et précipite la sulfone que l'on fait cristalliser dans l'alcool.

Fines aiguilles blanches fondant à 104°. Rendement 80 0/0.

Analyses. — Subst., 0,254 g.; CO^2, 0,5238 g.; H^2O, 0,1006 g. — Trouvé : C 0/0, 56,24; H 0/0, 4,4. — Calculé pour $C^{13}H^{11}SNO^4$: C 0/0, 56,31; H 0/0, 3,97.

II. — *Réaction avec* $C^6H^3\begin{cases}CH^3 (1)\\NO^2 (2)\\Br\ (5)\end{cases}$. Ce bromo-nitré chez lequel le brome est aussi en para par rapport à NO^2 réagit sur le mercaptate sodique de la même manière que le précédent, un peu moins rapidement peut-être, l'apparition des premiers cristaux de BrNa étant un peu plus tardive. Après deux heures de chauffe sur le bain d'eau, la réaction est terminée.

L'eau ne précipite de la solution obtenue qu'une seule substance, le sulfure $C^6H^5\underset{(5)}{.S.}C^6H^3<^{CH^3\ (1)}_{NO^2\ (2)}$, jaune pâle, qui purifié, par cristallisation dans l'alcool, fond à 72°.

Analyses. — Subst., 0,2282 g.; CO^2, 0,5328 g.; H^2O, 0,1006 g. — Subst., 0,3460 g.; N^2, 18 cm³, 25° s. 752 mm. — Subst., 0,2478 g.; SO^4Ba, 0,2364 g. — Trouvé : C 0/0, 63,61 ; H 0/0, 4,81; N 0/0, 5,77; S 0/0, 13,06. — Calculé pour $C^{13}H^{11}SNO^2$; C 0/0, 63,65; H 0/0, 4,51 ; N 0/0, 5,71; S 0/0, 13,07.

III. — *Réaction avec* $C^6H^3 \begin{smallmatrix} \diagup CH^3\ (1) \\ -NO^2\ (4) \\ \diagdown Br\ \ (5) \end{smallmatrix}$ (Br en ortho par rapport à NO^2).

Ce bromo-nitré réagit également par double décomposition sur C^6H^5SNa, avec une vitesse notablement plus grande que les deux précédents. Le produit brut précipité par l'eau distillait en entier de 190° à 230° sous 13 mm. de pression, en ne laissant qu'un résidu insignifiant. Le liquide jaune ainsi obtenu s'est pris, dans un mélange réfrigérant, en une masse cristalline qui, soumise à des cristallisations fractionnées dans l'alcool, nous a donné un peu de $C^6H^5.S.(5)C^6H^3 < \begin{smallmatrix} CH^3(1) \\ NO^2(2) \end{smallmatrix}$ fondant à 72° (voir II) et, pour la plus grande partie, des cristaux fondant à 59°,5 de $C^6H^5S(5)C^6H^3 < \begin{smallmatrix} CH^3(1) \\ NO^2(4) \end{smallmatrix}$.

La formation simultanée de ces deux sulfures nitrés nous montre que le bromo-nitré liquide que nous avons employé contenait encore une faible proportion de l'isomère solide fondant à 55°,5 (voir II).

Analyses. — Subst., 0,1704 g.; CO^2, 0,396 g.; H^2O, 0,078 g. — Subst., 0,1378 g.; N, 7,5 cm³ à 30° sous 756 mm. — Subst., 0,0868 g.; SO^4Ba, 0,0830 g. — Trouvé : C 0/0, 63,38; H 0/0, 5,08; N 0/0, 5,32; S 0/0, 13,12. — Calculé pour $C^{13}H^{11}SNO^2$: C 0/0, 63,65; H 0/0, 4,51; N 0/0, 5,71; S 0/0, 13,07.

IV. — *Réaction avec* $C^6H^3 \begin{smallmatrix} \diagup CH^3(1) \\ -NO^2(4) \\ \diagdown Br\ (6) \end{smallmatrix}$ (Br en méta par rapport à NO^2).

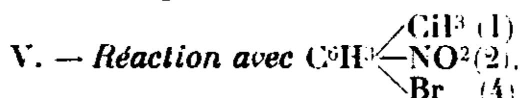
Quand on introduit peu à peu la solution alcoolique de ce bromo-nitré dans celle du thiophénate sodique, le mélange se colore immédiatement en rouge qui vire rapidement au brun; après trois heures d'action à froid, il est devenu brun noirâtre. Quinze minutes d'ébullition y détermine la séparation d'une huile presque noire, qui finit par se solidifier à froid; l'addition d'eau précipite de la solution des flocons brun foncé. Dans le liquide séparé par filtration, on ne trouve que des traces de bromure de sodium.

La masse, insoluble dans l'eau, essorée et séchée, est extraite par l'alcool bouillant qui lui enlève une substance blanche cristalline fondant à 61°, identifiée comme bisulfure de phényle. Celui-ci, comme on sait, est le produit normal de l'oxydation modérée du thiophénol agissant comme réducteur.

Le résidu brun insoluble dans l'alcool bouillant l'est aussi dans l'éther, l'acétone, le benzène, le toluène, le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, l'acide acétique; il est, de plus, infusible et non distillable sans décomposition. Cela étant, nous n'avons pu déterminer par les méthodes physiques ordinaires, si nous avions à faire à une substance pure chimiquement définie, ou à un mélange plus ou moins complexe. Nous avons, pour le moment, renoncé à nous occuper davantage de ce corps. Ajoutons, toutefois, cette dernière indication qu'il contient du brome et de l'azote.

Peut-être, comme nous l'avons suggéré précédemment, le mer-

captate agissant en réducteur modéré sur le groupe nitré a-t-il déterminé la formation avec condensation moléculaire de combinaisons à rattacher aux dérivés azoxy ou azoïques des composés nitrés aromatiques?



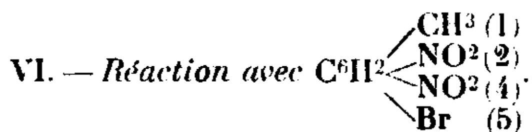
V. — *Réaction avec* C^6H^3 — CH^3 (1), NO^2 (2), Br (4).

De même que le précédent, ce bromo-nitré a le brome et NO^2 en méta l'un par rapport à l'aure; mais il en diffère par la résistance extrêmement plus grande qu'il oppose à l'action du thiophénate.

Quand on mélange les deux réactifs dissous dans l'alcool, on observe un léger changement de coloration : la solution initialement jaune prend une teinte plus orangée; après trois heures à froid, aucune autre modification visible, pas de dépôt de BrNa.

Nous avons alors chauffé à l'ébullition pendant huit heures; le mélange a pris une teinte plus rougeâtre. Traité par l'eau, il a déposé une huile qui s'est prise, au bout de quelque temps, en une masse solide. Celle-ci est en grande partie soluble dans l'alcool bouillant; il reste, indissoute, une substance rouge brun, insoluble également dans les autres dissolvants usuels, dont nous n'avous pas poursuivi l'étude pour les raisons indiquées en IV.

Dans l'extrait alcoolique, nous n'avons trouvé qu'un peu de bisulfure de phényle et qu'une grande partie du bromonitré employé (fondant à 47°), resté inattaqué. Non seulement celui-ci ne réagit donc pas par double décomposition sur C^6H^5SNa; mais il résiste beaucoup mieux à toute autre action de celui-ci que son isomère CH^3(1)-NO^2(4)-Br(6).



VI. — *Réaction avec* C^6H^2 — CH^3 (1), NO^2 (2), NO^2 (4), Br (5).

Nous avons introduit, peu à peu, à la température ordinaire ce bromo-dinitré dissous dans un mélange d'alcool et d'éther anhydres dans la solution alcoolique de C^6H^5.SNa; une réaction se produit instantanément : la solution devient rouge, puis verdâtre et il se dépose du bromure de sodium et une substance jaune qui se redissout à chaud. Pour assurer éventuellement le complet achèvement de la réaction, nous avons chauffé quelque temps sur le bain d'eau, puis distillé l'éther et une partie de l'alcool. A mesure que se concentre la solution, il se précipite du bromure de sodium et des flocons jaunes ; l'addition d'eau à la solution concentrée produit la séparation complète de ceux-ci.

Ces flocons lavés à l'eau et desséchés sont peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, plus solubles dans le tétrachlorure de carbone, d'où ils cristallisent en brillantes paillettes jaunes qui fondent à 114°,5.

C'est le sulfure de phényltolyle dinitré C^6H^5.S.(5)C^6H^2 — CH^3 (1), NO^2 (2), NO^2 (4).

Analyses. — Subst., 0,2036 g.; CO^2, 0,4020 g; H^2O, 0,0714 g. — Subst., 0,2530 g.; N^2, 22 cm^3 à 25° sous 756 mm. — Subst., 0,1778 g.; SO^4Ba, 0,1468 g. — Trouvé : C 0/0, 53,80; H 0/0, 3,78; N 0/0, 9,70; S 0/0, 11,33. — Calculé pour $C^{13}H^{10}SN^2O^4$: C 0/0, 53,76; H 0/0, 3,46; N 0/0, 9,65; S 0/0, 11,04.

(Université de Liége, Laboratoire du Prof. Bourgeois.)

N° 146. — Transformations des sucres en milieu ammoniacal, à la température ordinaire. I. Produits d'oxydation de différents sucres par l'oxyde de cuivre ammoniacal et l'oxygène de l'air; par M. Jacques PARROD.

(28.7.1932.)

Ce mémoire contient l'exposé d'un premier groupe de résultats concernant la formation d'imidazols à partir des sucres en milieu ammoniacal, à la température ordinaire. L'intérêt de ce travail vient du fait que la synthèse des protéines (dont l'imidazol est un constituant important), sur laquelle nous savons si peu de choses, s'effectue chez les végétaux, à partir de sucres et d'ammoniac.

L'oxydation de différents sucres (*d*-glucose, *d*-mannose, lévulose, *d*-galactose, *l*-arabinose, *l*-xylose, rhamnose, dioxyacétone) par l'oxyde de cuivre ammoniacal et l'oxygène de l'air, conduit à l'acide oxalique, à l'imidazol, et en outre à différents dérivés de ce noyau azoté, variables avec le sucre expérimenté. Le méthyl-2-imidazol se forme à partir du rhamnose; l'oxyméthyl-4-imidazol, à partir du lévulose et de la dioxyacétone; le *d*-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol se forme à partir du *d*-glucose, du *d*-mannose et du lévulose; le *d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol et l'oxyméthyl-2-*d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol à partir du *d*-galactose.

On signale particulièrement, le *d*-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol obtenu à partir du *d*-glucose avec un bon rendement.

Introduction

Ce mémoire contient l'exposé d'un premier groupe de résultats concernant l'étude des transformations subies par les sucres en milieu ammoniacal, à la température ordinaire. Ce travail a été entrepris à la demande de M. Pierre Girard, avec l'espoir qu'il pourrait être utile aux biologistes.

Les végétaux verts possèdent ce privilège de pouvoir se développer dans un milieu purement minéral. C'est ainsi qu'ils fabriquent les protéines en utilisant comme unique source d'azote les nitrates, nitrites ou sels ammoniacaux présents dans le sol. Ce passage de l'azote du monde minéral au monde vivant, qui est lié à l'apparition de la vie sur la terre, s'effectue probablement grâce à une suite compliquée de réactions chimiques. Celles-ci demeurent tout à fait mystérieuses.

Les nitrates et les nitrites sont tout d'abord réduits, dans la cellule végétale, à l'état d'ammoniac. D'autre part, la plante saisit

le carbone à l'état de CO^2, mais la formatiou de sucres par réaction photochimique de celui-ci avec l'eau semble précéder la liaison du carbone à l'azote. L'expérience *in vivo* ne donne pas grand'chose de plus que ces renseignements sommaires.

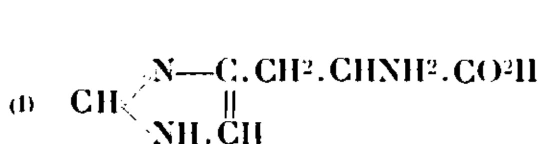
Etant donné les difficultés qui s'attachent à la nature même de cette question : combinaisons intermédiaires au cours de la protéogenèse, il est intéressant de rechercher quelles suggestions est susceptible d'apporter l'étude des réactions chimiques *in vitro*. En particulier, puisque les botanistes sont parvenus à cette conclusion que la synthèse des protéines chez les végétaux s'effectue à partir de sucres et d'ammoniac, il est naturel de se demander ce que devient un sucre dans un milieu contenant de l'ammoniac.

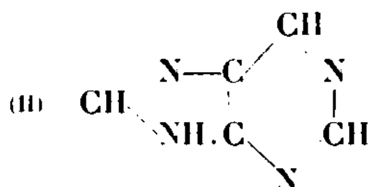
Plusieurs auteurs [1] ont signalé qu'une solution de glucose dans l'ammoniaque portée pendant plusieurs heures à 100° fournit des dérivés de la pyrazine et de la pyridine.

M. R. Fosse [2] a obtenu de l'acide cyanhydrique, de l'acide cyanique, de l'oxamide et de l'urée en oxydant différents sucres par un permanganate en milieu ammoniacal.

A. Windaus et Fr. Knoop [3] ont observé qu'une solution limpide contenant un sucre, de l'ammoniac et de l'hydroxyde de zinc, abandonnée à la température ordinaire, à l'abri de l'air, laisse déposer peu à peu un précipité, constitué principalement par une combinaison zincique du méthyl-4-imidazol. En remplaçant le zinc par le cuivre, A. Windaus et A. Ullrich [4] ont obtenu, dans le cas du glucose, après 3 ans de contact, l'acide imidazol-4-carbonique et l'acide oxalique.

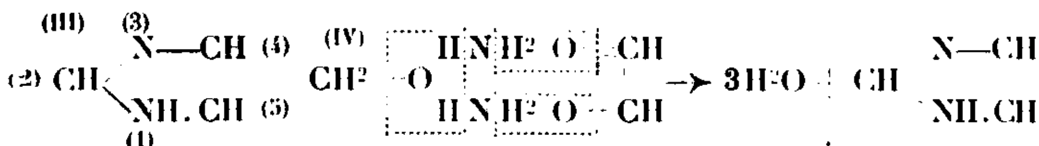
Au point de vue biologique, le noyau imidazol présente une certaine importance. L'histidine (I), composé que l'on trouve de façon constante dans les produits de l'hydrolyse des protéines du noyau de la cellule vivante, peut être considérée comme résultant de la conjugaison de l'imidazol avec l'alanine :





La purine (II), constituant fondamental des acides nucléiques, est formée par l'imidazol greffé sur un noyau pyrimidine. Enfin l'imidazol entre dans la constitution d'un alcaloïde : la pilocarpine.

Rappelons que l'imidazol (III), fortement basique, forme avec les acides des sels bien définis. Par contre l'atome d'H lié à N (position 1) est substituable par un métal.



Les combinaisons avec Ag, Zn, Cu sont insolubles dans l'ammoniaque. Pour obtenir ces dernières, il suffit d'ajouter l'imidazol à une solution ammoniacale de l'hydroxyde du métal.

Grâce à l'atome d'H en question, l'imidazol copule avec les sels de diazonium pour former des combinaisons fortement colorées.

Il est impossible de séparer des dérivés substitués en [4] et des dérivés substitués en [5] distincts. Tout se passe comme si l'atome d'H sautait facilement d'un atome d'azote à l'autre.

Le procédé général de préparation des imidazols qui nous intéressera consiste à faire réagir les α-dicétones avec l'ammoniaque et le formol, à la température ordinaire (IV).

Pour expliquer la formation du méthyl-4-imidazol, A. Windaus et ses collaborateurs supposent une décomposition de la molécule d'hexose, d'une part en 2 molécules d'aldéhyde glycérique et d'autre part en 6 mol. de formol. Par déshydratation, l'aldéhyde glycérique conduit au méthylglyoxal $C^6H^{12}O^6 \rightarrow 2CH^2OH.CH^2OH.COH \rightarrow 2H^2O + 2CH^3CO.COH$ lequel par condensation avec l'ammoniac et le formol donne le méthyl-4-imidazol.

Dans le cas de l'acide imidazol-4-carbonique, il se formerait intermédiairement le corps $COH.CO.CO^2H$ inconnu à l'état libre, par oxydation de l'aldéhyde glycérique.

Le petit nombre des travaux effectués jusqu'à présent sur ce sujet : transformations des sucres en milieu ammoniacal donnait à penser que de nouvelles investigations ne seraient pas inutiles.

Ce premier mémoire est relatif aux produits formés à partir de différents sucres en présence d'hydroxyde de cuivre, d'ammoniaque et d'un courant d'air. Les résultats obtenus ont déjà fait l'objet de plusieurs communications à l'Académie des Sciences [5]. Les expériences sur le *d*-galactose et le *d*-mannose ont été faites par Mlle Yvonne Garreau. Deux mémoires ultérieurs seront consacrés aux résultats obtenus dans d'autres conditions expérimentales, particulièrement lorsqu'on tente de se rapprocher des conditions biologiques.

Afin que ces expériences aient, autant que possible, une signification biologique, elles ont été effectuées à la température ordinaire.

Description des expériences.

Les conditions d'une expérience sont uniformément les suivantes : dans un flacon, on introduit le mélange réalisé dans les proportions ci-dessous :

Sucre..................	1/4 molécule-gramme	(45 g.)
Hydroxyde cuivrique...	1/2 —	(50 g.)
Ammoniac.............	4 —	(375 cm³ à 20 0/0)
Eau distillée...........	q. s. p. 1000 cm³	

On abandonne à la température du laboratoire, en faisant passer continuellement un lent courant d'air au sein de la solution. Celle-ci, d'abord limpide, laisse déposer peu à peu une poudre verte contenant du cuivre combiné. Au bout de 15 jours à 2 mois (voir p. 1430), la réaction étant à peu près terminée, on procède à l'analyse du précipité et de la solution restée bleue.

Les sucres expérimentés sont les suivants :

d-glucose	COH + — + + CH^2OH (1)
d-mannose	COH — — + + CH^2OH
lévulose	CH^2OHCO — + + CH^2OH
d-galactose	COH + — — + CH^2O
l-arabinose	COH + — — CH^2OH
l-xylose	COH + — + CH^2OH
rhamnose	COH + + — + CH^3
dioxyacétone	$CH^2OH.CO.CH^2OH$

Les sept premiers ont été achetés dans le commerce; la dioxyacétone a été préparée par Mme Y. Khouvine qui a bien voulu nous en donner plusieurs grammes.

Produits isolés.

Voici les différents composés chimiques qu'il a été possible d'extraire des produits bruts des réactions :

Les rendements obtenus sont réunis dans un tableau p. 1430.

Acide oxalique. — Tous les sucres étudiés fournissent de l'acide oxalique, en proportion plus ou moins importante; il se trouve dans la solution bleue et pas du tout dans le précipité. A. Windaus et A. Ullrich avaient signalé sa formation à partir du glucose et de l'oxyde cuivrique ammoniacal à l'abri de l'air.

Imidazol (I). — Tous les sucres étudiés, sauf la dioxyacétone, fournissent de l'imidazol. Cette exception n'est probablement qu'apparente, elle doit tenir à ce que la quantité de dioxyacétone mise en expérience n'était que de quelques grammes.

Méthyl-2-imidazol (II) — Ce composé a pu être extrait des produits de l'oxydation du rhamnose, à l'exclusion des autres sucres; celà doit venir de ce que le rhamnose seul possède un groupe méthyle.

Oxyméthyl-4-imidazol (III). – La dioxyacétone et le lévulose seuls donnent ce composé.



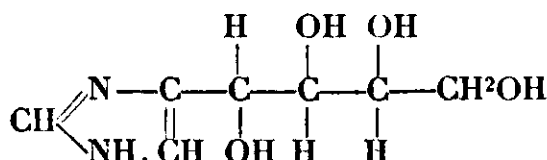
Si on examine les formules de ces deux sucres, on voit que seuls parmi ceux expérimentés, ils possèdent une fonction cétonique.

d-Arabinotétraoxybutyl-4-imidazol (*). — Le *d*-glucose, le *d*-mannose et le lévulose, à l'exclusion des autres sucres et particulière-

(1) Le signe + représente comme d'habitude le groupe : $\overset{OH}{\underset{H}{-C-}}$ et le signe — le groupe : $\overset{H}{\underset{OH}{-C-}}$

(*) Le préfixe *d*-arabino indique que la chaîne alcoolique tétraoxybutyl est identique au point de vue stéréochimique à celle du *d*-arabinose.

ment du *d*-galactose, le quatrième hexose expérimenté, fournissent ce composé avec un rendement important :



Jusqu'à présent, le *d*-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol n'avait pas été décrit. Herm. Pauly et Ernst Ludwig [6] avaient cependant tenté de le préparer et l'avaient appelé « glucimidazol ». Leur procédé, d'ailleurs tout différent de celui décrit ici, aboutit bien à un chlorhydrate cristallisé F. 162° (au lieu de F. 179°), mais à partir de celui-ci ils n'ont pu extraire la base que sous forme d'un vernis, tandis que les différents échantillons préparés à partir des sucres et de l'oxyde de cuivre ammoniacal sont, au contraire, fort bien cristallisés en fines aiguilles incolores. La constitution de ce composé résulte des remarques suivantes :

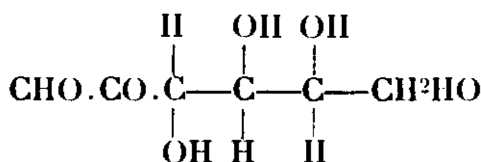
1° elle est en excellent accord avec l'analyse élémentaire;

2° ce composé présente deux réactions des imidazols : précipitation par le nitrate d'argent ammoniacal et coloration rouge intense par le *p*-diazobenzènesulfonate de sodium en milieu sodique;

3° la constitution proposée explique ce fait que les trois sucres : *d*-glucose, *d*-mannose, lévulose, fournissent la même combinaison possédant le même pouvoir rotatoire. Ils se distinguent, en effet, uniquement par les deux atomes de carbone placés à l'extrémité aldéhydique (ou cétonique) de la chaîne (voir p. 1427), et ceux-ci contribuent justement a la formation du noyau imidazol ;

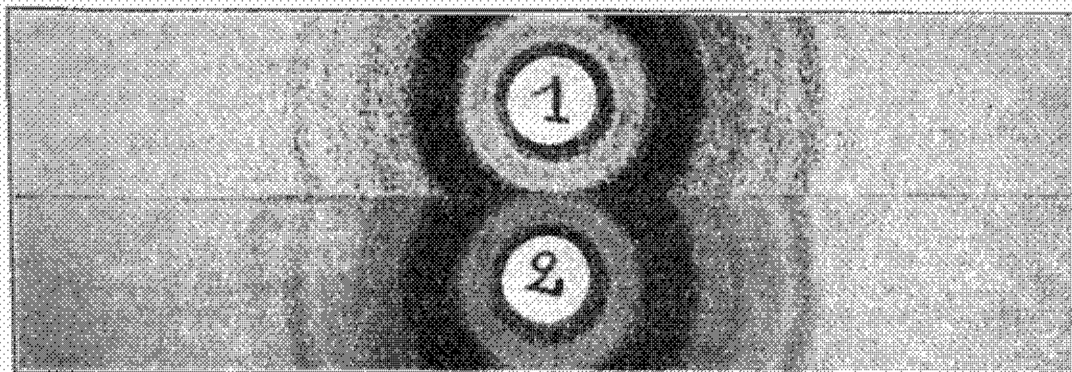
4° on peut alors prévoir que le *d*-galactose conduise à un autre tétraoxybutyl-4-imidazol, dont la chaîne alcoolique serait non plus semblable, au point de vue stéréochimique, à celle du *d*-arabinose, mais à celle du *d*-lyxose ; c'est ce que l'expérience a vérifié ;

5° le *d*-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol a pu être obtenu par une méthode générale de préparation des imidazols : condensation des α-dicétones, ici le glucosone :



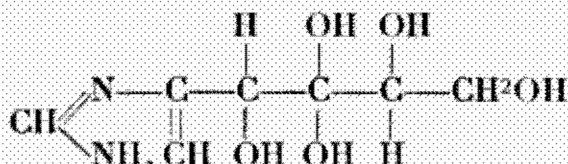
avec l'ammoniaque et le formol.

Le produit obtenu dans ces dernières conditions n'a pu être purifié à fond, son point de fusion restant inférieur de 2 degrés à celui du corps obtenu à partir des sucres et de l'oxyde de cuivre ammoniacal. mais le mélange des deux augmente ce point de fusion de 1° et les diagrammes de diffraction de rayons X faits obligeamment par M. G. Champetier, et reproduits ci-dessous, sont superposables, si bien que l'identité des deux substances ne fait aucun doute.

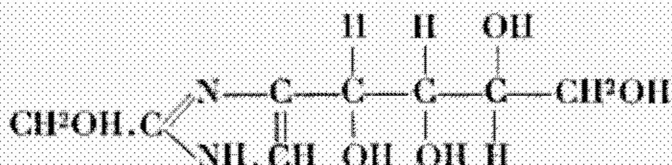


1. Diagramme de rayons X du tétraoxybutyl-4-imidazol préparé à partir du lévulose et de l'oxyde de cuivre ammoniacal.
2. Diagramme du même corps préparé par condensation du glucosone avec l'ammoniac et le formol. (Raies K_α et K_β du cuivre.)

d-Lyxotétraoxybutyl-4-imidazol. — A partir du *d*-galactose seul, on peut extraire une petite quantité d'une substance de composition centésimale identique à celle du *d*-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol; mais différant cependant de celui-ci par ses propriétés physiques (F. 132° au lieu de 164°, diagrammes de diffraction de rayons X distincts). C'est le *d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol, dont on a prévu la formation au paragraphe précédent :



Oxyméthyl-2-d-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol. — Il est encore possible d'extraire à partir du *d*-galactose une petite quantité d'une base présentant les caractères des imidazols et dont la composition centésimale correspond à l'oxyméthyl-2-*d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol :



Observations diverses.

1° En dehors des combinaisons qui viennent d'être signalées, il s'en forme certainement bien d'autres qu'il a été impossible d'isoler à l'état cristallisé, par exemple, des acides contenant dans leur molécule le noyau imidazol.

2° Il a été impossible d'isoler l'acide imidazol-4-carbonique obtenu par A. Windaus et A. Ullrich à partir du glucose.

3° On peut se demander ce qui se passerait si on maintenait le

mélange de sucre et d'oxyde de cuivre ammoniacal à l'abri de l'air. L'expérience a été faite dans le cas du lévulose. La solution bleue au début se décolore peu à peu et un précipité brunâtre se sépare. Après un mois de contact, il a été possible d'extraire les mêmes produits que ceux formés en présence d'un courant d'air (acide oxalique, imidazol, oxyméthyl-4-imidazol, *d*-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol), mais avec un rendement plus faible.

Tableau des rendements obtenus :

Sucres expérimentés	Durée des expériences en jours	Poids en g. de précipité insoluble dans l'ammoniaque à partir de 100 g. de sucre	Poids en g. des différents produits obtenus à partir de 100 g. de sucre						
			Acide oxalique	Imidazol	Méthyl-2-imidazol	Oxyméthyl-4-imidazol	*d*-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol	*d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol	Oxyméthyl-2-*d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol
lévulose	15	155	3	2,5		15	11		
d-glucose	15	145	1,8	1			24		
d-mannose	15	80	3	5			10		
d-galactose	60	180	5	15				0,5	0,4
l-arabinose	30	105	4,4	31					
l-xylose	30	142	1,7	7					
rhamnose	30	10	3	0.1	1.5				
dioxyacétone	15	150	0,1	0		0.1			

Mécanisme de la formation des combinaisons précédentes.

La formation de l'acide oxalique et des imidazols dont on vient de donner la liste s'explique très simplement si l'on admet la suite des transformations suivantes, analogue à celle proposée par A. Windaus et Fr. Knoop (voir p. 1426) pour rendre compte de la formation du méthyl-4-imidazol et de l'acide imidazol-4-carbonique :

1° Dédoublement partiel des sucres conduisant à l'aldéhyde glycérique et à la dioxyacétone dans le cas du lévulose : $CH^2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CO.CH^2OH \rightarrow CH^2OHCHOH.COH + CH^2.OH.CO.CH^2OH$ à l'aldéhyde glycolique et au formol dans tous les cas :



$$C^6H^{12}O^6 \rightarrow 3CH^2OH.COH \qquad C^6H^{12}O^6 \rightarrow 6CH^2O$$
$$C^5H^{10}O^5 \rightarrow 2CH^2OH.COH + CH^2O \qquad C^5H^{10}O^5 \rightarrow 5CH^2O$$

Le rhamnose peut en outre donner l'aldéhyde éthylique :



$$CH^3(CHOH)^4.COH \rightarrow CH^3COH + 4CH^2O$$

2° Oxydation en α des aldoses et cétoses présents conduisant à des α-cétoaldéhydes. Le *d*-glucose, le *d*-mannose et le lévulose donnent le même glucosone, tandis que le *d*-galactose fournit le *d*-galactosone.

L'aldéhyde glycérique et la dioxyacétone conduisent à un corps hypothétique de formule $CH^2OH.CO.COH$.

L'aldéhyde glycolique fournit le glyoxal $COH.COH$, mais dans ce cas l'oxydation peut aller jusqu'à l'acide oxalique :

3° Condensation des α-cétoaldéhydes avec l'ammoniac et le formol conduisant aux imidazols correspondants. Remarquons que cette dernière réaction constitue un procédé général de préparation des imidazols (voir p. 1426).

Dans le cas du *d*-galactose, le rendement très important en imidazol permet de penser qu'il s'est formé une grande quantité d'aldéhyde glycolique, lequel a remplacé en partie le formol dans la condensation avec l'ammoniac et le *d*-galactosone. Cette réaction donne l'oxyméthyl-2-*d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol dont la formation a été effectivement observée à partir du *d*-galactose (voir p. 1429).

Enfin dans le cas particulier du rhamnose, l'aldéhyde éthylique formé donne par condensation avec l'ammoniac et le glyoxal le méthyl-2-imidazol.

Les schémas précédents ont le mérite d'être simples, mais il faut se garder de leur attribuer une valeur que seules des recherches expérimentales plus approfondies pourraient leur conférer. D'ailleurs, comme beaucoup d'autres oxydes métalliques, l'oxyde cuivrique forme des combinaisons avec les sucres et il est fort probable que ces combinaisons interviennent au cours des transformations qui aboutissent aux imidazols.

Partie technique.

Propriétés et caractérisation des combinaisons isolées.

Les propriétés indiquées ont servi à identifier les combinaisons isolées au cours de ce travail. Les corps nouveaux sont décrits avec plus de détails. Les imidazols dont l'atome H lié à l'azote n'est pas substitué donnent un précipité avec le nitrate d'argent ammoniacal et une coloration rouge avec le *p*-diazobenzène-sulfonate de sodium.

Les analyses élémentaires ont été faites obligeamment par M. R. Levaillant.

Imidazol $C^3H^7N^2$. — Gros prismes incolores F. 88° solubles dans la plupart des solvants. On purifie par cristalllisations dans l'éther anhydre.

Analyse (échantillon obtenu à partir du *d*-galactose). — Trouvé : C 0/0, 53,23 ; H 0/0, 5,96 ; N 0/0, 41,20. — Calculé : C 0/0, 52,90 ; H 0/0, 5,93 ; N 0/0, 41,17.

Oxalate acide d'imidazol $C^2O^4H^2.C^3H^7N^2$. — Gros prismes incolores, solubles dans l'eau chaude, moins solubles dans l'eau froide, insolubles dans les autres solvants usuels F. 252° avec effervescence. Il y a formation d'imidazol qui cristallise sur les parois du tube, de CO^2, CO, H^2O et d'un faible résidu charbonneux. L'imidazol est alcalin, tandis que l'oxalate était fortement acide au tournesol.

Analyse (échantillon obtenu à partir du *d*-galactose). — Trouvé : C 0/0, 37,37 ; H 0/0, 3,85 ; N 0/0, 17,55. — Calculé : C 0/0, 37,95 ; H 0/0, 3,82, N 0/0, 17,72.

Picrate d'imidazol. — Aiguilles jaunes F. 206° (déc.), solubles dans l'eau à chaud, insolubles à froid.

Méthyl-2-imidazol.—Gros prismes incolores (éther) F. 137°, solubles dans les solvants usuels.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 58,77 ; H 0/0, 7,64 : N 0/0, 33,84. — Calculé : C 0/0, 58,48 ; H 0/0, 7,49 ; N 0/0, 34,14.

Oxyméthyl-4-imidazol $C^4H^9N^2O$. — Hexaèdres incolores F. 93°,5, très solubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans l'acétone à chaud, moins solubles à froid, insolubles dans l'éther et les autres solvants usuels. On le purifie par cristallisations dans l'acétone.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 48,62 ; H 0/0, 6,04 ; N 0/0, 28,9. — Calculé : C 0/0, 48,94 ; H 0/0, 6,16 ; N 0/0, 28,6.

Picrate. — Aiguilles jaunes, solubles à chaud, insolubles à froid F. 206° (déc.).

d-Arabinotétraoxybutyl-4-imidazol $C^7H^{12}O^4N^2$. — Fines aiguilles nacrées F. 164°, $[\alpha]_D = -19°,5$ en solution dans l'eau, solubles dans l'eau chaude, moins solubles dans l'eau froide, insolubles dans les autres solvants usuels.

Pour le caractériser, son spectre de diffraction de rayons X a été souvent employé. Dans tous les cas, son pouvoir rotatoire a été déterminé.

Analyse (échantillon obtenu à partir du lévulose). — Trouvé : C 0/0, 44,70 ; H 0/0, 6,52 ; N 0/0, 14,91. — Calculé : C 0/0, 44,65 ; H 0/0, 6,43 ; N 0/0, 14,89.

Picrate. Fines aiguilles jaune d'or F. 123°, solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'alcool.

Chlorhydrate. — Fines aiguilles (eau + alcool) F. 179° (Pauly donnait F. 162°). Solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 37,52 ; H 0/0, 5,90, N 0/0, 12,40 ; Cl 0/0, 15,72. — Calculé : C 0/0 : 37,40 ; H 0/0, 5,83 ; N 0/0, 12,47 ; Cl 0/0, 15,79.

d-Lyxotétraoxybutyl-4-imidazol $C^7H^{12}O^4N^2$. — Aiguilles microscopiques incolores F. 132°, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool méthylique chaud, insolubles à froid, insolubles dans les autres solvants usuels. On purifie par cristallisation dans l'eau.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 44,21 ; H 0/0, 6,27 ; N 0/0, 14,85. — Calculé : C 0/0, 44,65 ; H 0/0, 6,43 ; N 0/0, 14,89.

Picrate. — Houppes cristallines (alcool) F. 164°, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool à chaud, un peu moins à froid.

Oxyméthyl-2-d-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol. — Paillettes incolores F. 201°, solubles dans l'eau, insolubles dans les autres solvants anhydres.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 43,80 ; H 0/0, 6,48 ; N 0/0, 13,07. — Calculé : C 0/0, 43,80 ; H 0/0, 6,42 ; N 0/0, 12,85.

Procédés de traitement.

Les conditions expérimentales ont été décrites page 1426. Il est commode d'opérer sur 1 mol. g. de sucre (180 g.).

Au bout du temps indiqué dans le tableau page 1430 on filtre.

Traitement du filtrat. — On évapore à sec dans un bon vide, tout en agitant fréquemment, de façon que la température ne s'élève pas trop et que les parois du ballon ne se recouvrent pas d'une croûte solide, ceci afin d'éviter l'oxydation du sucre par l'oxyde de cuivre. On arrête avant que l'évaporation ne soit totale et on ajoute un peu d'acide acétique. Le résidu blanc bleuâtre est lavé, séché, mis en suspension dans l'eau On sature de SH^2. Après filtration de SCu, évaporation à sec, décoloration au noir et nouvelle concentration, l'oxalate acide d'imidazol cristallise, souvent presque pur, mêlé d'un peu d'acide oxalique dans le cas du galactose. On purifie par cristallisation dans l'eau.

Traitement du précipité. — Le précipité cuprique convenablement lavé est mis en suspension dans l'eau. On sature de SH^2, filtre, lave le SCu en malaxant dans une capsule avec de l'eau bouillante. On évapore l'ensemble des filtrats à sec dans le vide, reprend par l'eau, ajoute du noir animal qui décolore et désodorise. On filtre le liquide alcalin, puis on met dans un bécher et ajoute peu à peu en agitant une solution d'acétate de plomb à 25 0/0. La précipitation terminée, on filtre, lave plusieurs fois par broyage dans une capsule. Le précipité est vraisemblablement constitué par des sels de Pb d'acides contenant dans leur molécule le noyau imidazol, mais on n'a pu en extraire de produits cristallisés. Il entraîne également des substances résineuses colorées. L'ensemble des filtrats est traité par SH^2 pour éliminer le plomb en excès. Après filtration et lavage, on évapore à sec dans le vide, reprend par l'eau. On traite ensuite par l'acide picrique.

Précipitation fractionnée des bases par l'acide picrique. — La solution précédente est placée dans une fiole conique (volume de liquide environ 500 cm^3 à partir de 180 g. de sucre). On ajoute 20 g. d'acide picrique solide qu'on dissout à l'ébullition. Pendant le refroidissement, on observe attentivement le liquide, car il arrive souvent que des substances résineuses se déposent en premier. Si cela a lieu, aussitôt que la cristallisation s'amorce, on filtre rapidement sur buchner dans une fiole en pyrex. Les résines restent sur le papier. Cette opération peut être effectuée sans inconvénients, même si le liquide est très chaud. On attend que la cristallisation s'achève. Les cristaux essorés et lavés, avec quelques centimètres cubes d'eau, constituent une première fraction.

Aux eaux mères, on ajoute 20 g. d'acide picrique et on recommence les opérations précédentes en prenant les mêmes précautions.

On répète ainsi plusieurs fois jusqu'à ce qu'on obtienne par refroidissement non plus un picrate, mais de l'acide picrique.

Il est intéressant de peser chaque fraction de picrate ainsi obtenue, car un poids presque nul ou simplement faible indique le passage d'une espèce chimique à une autre. Les fractions semblables par leur nature et leur degré de pureté sont ensuite réunies. Cette méthode a permis la séparation nette de picrates insolubles dans l'eau froide, de façon plus rapide que par cristallisation fractionnée.

Les eaux mères sont agitées avec de l'éther afin d'enlever l'acide picrique en excès, puis évaporées dans le vide. On dissout le résidu dans un peu d'eau chaude. Après refroidissement, on obtient quelquefois un picrate cristallisé différent des précédents (picrate de *d*-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol).

Préparation des bases à partir des picrates. — Dans le cas d'un picrate soluble dans l'eau froide ou tiède, on additionne sa solution d'un excès faible d'acide sulfurique. La plus grosse partie de l'acide picrique précipite à ce moment.

Dans le cas d'un picrate soluble dans l'eau à chaud seulement, on ajoute goutte à goutte 10 fois la quantité calculée d'acide sulfurique concentré dans la solution du picrate chaude (concentration 4 0/0 environ). On refroidit sous un courant d'eau; l'acide picrique cristallise. Si on avait utilisé une quantité moindre d'acide sulfurique, une partie du picrate précipiterait également.

Après avoir filtré l'acide picrique, on épuise à l'éther pour éliminer ce qui en reste en solution. On fait bouillir la couche aqueuse en présence d'un excès de CO^3Ba qui précipite l'acide sulfurique en même temps que les dernières traces d'acide picrique se trouvent entraînées. On essore, lave. L'ensemble des filtrats est évaporé à sec dans le vide. On redissout dans un peu d'eau, décolore au noir s'il y a lieu, essore. Un faible résidu minéral (SO^4Ba, CO^3Ba) reste toujours sur le filtre. Une nouvelle évaporation dans le vide donne la base. On purifie par cristallisations dans des solvants convenables.

Indications techniques particulières: d-galactose. — La séparation du *d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol et de l'oxyméthyl-2-*d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol étant très délicate, il est nécessaire de la décrire avec quelques détails.

Le précipité cuprique insoluble dans l'ammoniaque est débarrassé du cuivre, puis traité par l'acide picrique, comme il a été indiqué précédemment. On obtient ainsi une quantité importante de picrate d'imidazol qu'on sépare, puis l'acide picrique se dissout facilement à froid. Après épuisement à l'éther, on évapore dans le vide. Par refroidissement, un mélange de picrates amorphes se dépose que nous désignerons par A, et il reste des eaux mères B.

Traitement de A. — On extrait les bases eu se conformant à la méthode déjà indiquée. Leur solution évaporée à sec est reprise par l'alcool éthylique à 90° bouillant, à reflux. Par refroidissement de la solution alcoolique, l'oxyméthyl-2-*d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol cristallise et on le purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool éthylique bouillant.

Traitement de B. — On extrait le mélange des bases, puis à leur solution aqueuse concentrée, on ajoute de l'alcool méthylique en agitant. Des substances amorphes précipitent immédiatement. On décante dans une autre capsule, et agite constamment, en prenant soin de frotter l'agitateur contre les parois. La cristallisation du *d*-lyxotétraoxybutyl-4-imidazol commence et se poursuit lentement. On essore, lave à l'alcool méthylique et purifie par cristallisations dans l'eau.

Les rendements sont faibles. Il est bon de mettre 500 g. de galactose en expérience.

Rhamnose. — Le précipité cuprique insoluble dans l'ammoniaque, exceptionnellement peu important est traité de la façon habituelle. On obtient ainsi un peu de picrates de méthyl-2-imidazol et d'imidazol.

La solution bleue est évaporée à petit volume dans un grand ballon, car le liquide mousse abondamment. Il se dépose ainsi un précipité (A) qu'on filtre. Soit B le filtrat.

Traitement de A. — On le traite comme le précipité qui s'est formé tout d'abord, pendant l'oxydation du sucre, ce qui donne le picrate de méthyl-2-imidazol et du rhamnose non altéré.

Traitement de B. — On étend d'eau, sature de SH^2. Après filtration du SCu et évaporation dans le vide, cristallisent de l'oxalate d'ammonium, puis à la longue du rhamnose resté inaltéré.

Préparation du d-arabinotétraoxybutyl-4-imidazol à partir du glucosone. — Le glucosone est préparé à partir de 12 g. de glucosasone par la méthode de Paul Mayer [7]. Sa solution, réduite à 25 cm^3, additionnée de 5 cm^3 de formol à 40 0/0, est entourée de glace et saturée d'ammoniac sec. On laisse reposer une nuit, on évapore à sec dans le vide, on reprend par l'eau et on ajoute de l'acide picrique qu'on dissout à l'ébullition. Par refroidissement cristallisent des picrates qu'on essore. Le filtrat, épuisé à l'éther pour enlever l'acide picrique en excès, est concentré. Un nouveau picrate, mélangé à du picrate d'ammonium, cristallise. On essore et on purifie par cristallisations dans l'eau, puis dans l'alcool. On le traite ensuite comme précédemment pour extraire la base.

(Institut de Biologie Physico-Chimique (Fondation Edmond de Rothschild). Laboratoire de M. Pierre Girard).

BIBLIOGRAPHIE.

[1]. P. BRANDES et C. STOEHR. *J. prakt. Chem.* [2], 1896, t. **51**, p. 481.

[2]. Richard FOSSE, l'Urée (*Les Presses Universitaires de France*, 1927).

[3]. A. WINDAUS et F. KNOOP, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 1166.
A. WINDAUS. *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 3886.
A. WINDAUS, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 799.
F. KNOOP et A. WINDAUS, D.R.P., 1905, t. **183**, p. 588.
A. WINDAUS et A. ULLRICH, *Z. physiol. Chem.* 1914, t. **92**, p. 276.
K. BERNHAUER, *Z. physiol. Chem.*, 1929, t. **183**, p. 67.

[4]. A. WINDAUS et A. ULLRICH, *Z. physiol. Chem.*. 1914, t. **90**, p. 366.

[5]. Pierre GIRARD et J. PARROD, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 328.
J. PARROD, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1136.
J. PARROD et Yvonne GARREAU, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 890.
Yvonne GARREAU et J. PARROD, *C. R.*, 1932, t. **194**, p 657.

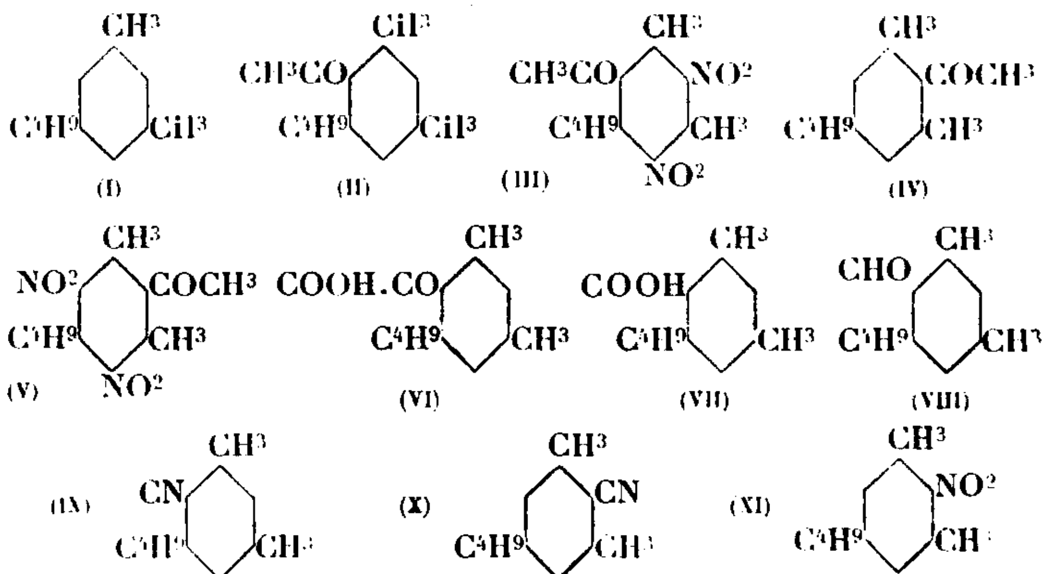
[6]. Hermann PAULY et R. LUDWIG, *Z. physiol. Chem.*, 1922, t. **121**, p. 170.
K. ISHIFUKU, *Chem. Zentr.*, 1928, t. **II**, p. 988.

[7]. Paul MAYER, *Biochem. Z.*, 1912, t. **40**, p. 455.

N° 147. — Sur la structure du musc-cétone par A. E. TCHITCHIBABINE.

(28.7.1932.)

Il y a déjà 34 ans que Baur, le chimiste devenu célèbre par la découverte de la série des nitrodérivés aromatiques contenant le groupe butylique tertiaire et possédant l'odeur forte du musc, a obtenu, par action du chlorure d'acétyle sur le butylxylène symétrique (I), en présence de chlorure d'aluminium, la cétone correspondante (acétyl-butylxylène) (1). Cette cétone donne, par nitration, le dérivé dinitré ayant l'odeur forte du musc et appelée pour cela musc-cétone. Baur attribua à cette cétone la structure asymétrique (II) et au musc-cétone la formule correspondante (III) et non les structures symétriques isomères (IV) et (V).

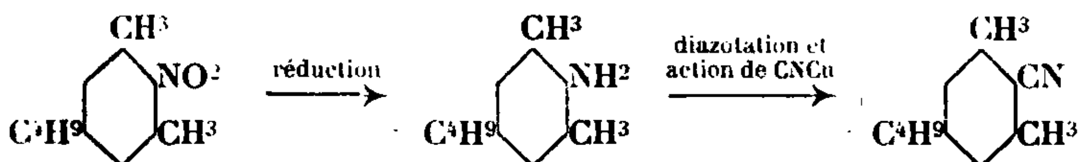


Comme arguments en faveur de la structure indiquée, Baur apporta les résultats suivants de ses recherches expérimentales :

1° La cétone donne par oxydation avec le permanganate en solution alcaline à une température inférieure à 70° un acide α-cétonique qui a d'après cet auteur la structure (VI). Comme résultat d'une oxydation ultérieure, il se forme, d'après Baur le monoacide (VII). Cet acide cétonique, chauffé avec de l'acide sulfurique ou avec de la *p*-toluidine donne un aldéhyde, dont l'oxime, bouillie avec de l'anhydride acétique, donne un nitrile, cristallisant en aiguilles et ayant un point de fusion de 70°.

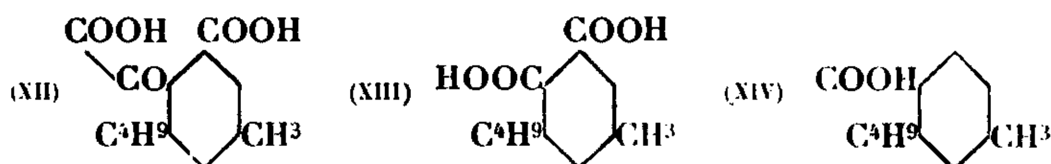
Le nitrile ayant sans aucun doute la structure symétrique (X) fut obtenu par Baur à partir du mononitrobutylxylène (XI), dont la structure a été établie par lui, d'une façon irréprochable par les réactions suivantes :

(1) Baur Thurgau, *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 1346 ; voir aussi Fabr. de Thann et Mulhouse D. R. P. 87130. — Friedländer, vol. 4, p. 1928.
(2) *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 2568.



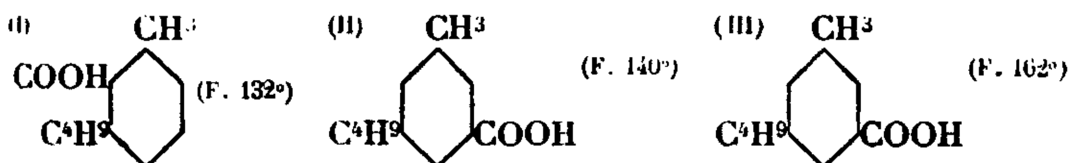
Ce second nitrile se présente sons forme d'aiguilles, comme le nitrile produit de l'aldéhyde. Mais Baur a trouvé pour lui un point de fusion beaucoup plus haut, 88°. De cette différence de propriétés des deux nitriles Baur conclut que la seule formule possible qui reste pour le nitrile obtenu à partir de l'aldéhyde est la formule asymétrique (IX), et par suite que l'acide cétonique et la cétone de départ ont les structures (VI) et (II) et le monoacide la structure (VII).

2° Il est très agréable, dit Baur, que ce résultat pouvait être confirmé par la recherche de produits d'oxydation de la butylxylylméthyl-cétone. Baur a ainsi trouvé, que par oxydation de la cétone par le permanganate en solution alcaline à une température supérieure à 70° s'oxydent non seulement le groupe acétyle, mais encore un groupement méthylique. L'acide cétonique biacide (XII) qui se produit pendant la réaction et non séparé à l'état pur, oxydé par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, donne un biacide, auquel Baur attribua la formule de l'acide butylphtalique de structure (XIII), se basant sur le fait qu'il donne des colorants présentant de la fluorescence avec de la résorcine et du méta-aminophénol et chauffé perd CO^2 et se transforme en monoacide fondant à 67° auquel il attribua la formule (XIV) :



Il a donné cette structure à ce dernier acide du fait que ses propriétés étaient différentes des propriétés de tous les autres acides méthyl-butyl-benzoïques isomères.

De ces isomères deux ont été obtenus par Effront (3) par saponification des nitriles correspondants préparés par lui à partir des amines par diazo-réaction et le troisième obtenu par Baur (4) luimême par oxydation du butylxylène avec de l'acide nitrique :



En admettant que tout cela soit vrai, l'acide méthyl-butyl-phtalique de Baur pourrait avoir seulement la structure (VIII), et, par conséquence, la cétone de départ, la structure (II).

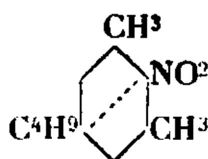
Quand il m'a fallu m'occuper de la chimie du musc-cétone et

(3) EFFRONT, *D. ch. G.*, 1884, t. 17, p. 2334-2343.

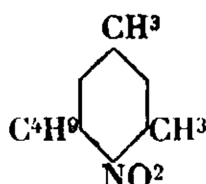
(4) BAUR, *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 1346; voir aussi M. KONOVALOFF, ORLOFF *J. Soc. Phys. chim. Russe.*, 1904, t. 36, p. 933.

prendre connaissance de la littérature concernant ce sujet, plusieurs discordances dans les propriétés de combinaisons voisines du musc-cétone ont attiré mon attention

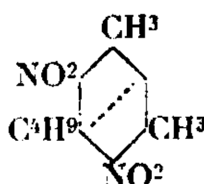
1° Tandis que, parmi les dérivés du butyl-xylène, les isomères dont les formules structurales possèdent un plan de symétrie, ont un point de fusion plus élevé, comme par exemple :



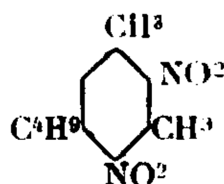
F. 85°



liquide



F. 84°



F. 68°

la cétone, qui selon Baur n'a pas de plan de symétrie, se présente comme une substance cristalline (F. 48°) et la cétone isomère, qui se forme simultanément avec elle pendant la réaction de Friedel et Crafts, et pour laquelle la formule avec un plan de symétrie est la seule possible, n'a pu jusqu'à présent être séparée par suite de son incapabilité de cristalliser.

2° Plusieurs composés nitrés de cette série avec des formules ayant un plan de symétrie possèdent une forte odeur de musc. Ainsi, par exemple, le nitrile à structure (X) cité plus haut donne par nitration le dérivé dinitré ayant aussi une formule symétrique appelé musc-cyanogène. Les composés qui diffèrent du musc cétone par remplacement du groupement cyanogène par un atome d'halogène ou le groupement N^3 (azide) ont aussi, d'après Baur, une forte odeur de musc.

D'ailleurs pas nitration de la cétone liquide isomère il se forme des produits qui ne possèdent pas l'odeur du musc et qui ont, en général, une odeur assez désagréable.

Contrairement à cela, non seulement la cétone solide donne par nitration le musc-cétone, mais l'aldéhyde de structure correspondante donne encore le musc-aldéhyde.

3° Dans le travail expérimental de Baur qui l'a amené à l'établissement de la structure de la cétone donnant par nitration le musc-cétone, l'attention est fortement attirée par les propriétés singulières de l'acide méthyl-butyl-phtalique, obtenu par oxydation de la cétone et ayant, d'après Baur, la structure (XIII). Cet acide, d'après cet auteur, ne donne point l'anhydride correspondant ; même chauffé modérément, il dégage lentement de l'anhydride carbonique ; à 173° cette décomposition s'effectue énergiquement. D'ailleurs, particulièrement singulier apparaît le fait que de deux carboxyles c'est celui qui se trouve eu position méta par rapport au radical butylique qui se détache, tandis que les analogies font attendre que le carboxyle se trouvant en position ortho par rapport aux alcoyles se détache beaucoup plus facilement.

Ainsi, par exemple, dans la cétone même, le groupement acétyle se remplace facilement par les groupes nitro et sulfo lors de la nitration ou de la sulfonation. D'un autre côté, l'acide diméthyl-phtalique, qui se forme par oxydation de l'acéto-mesitylène, n'a

aucune propriété analogue; si on le chauffe, on obtient facilement son anhydride (5).

Baur lui-même remarqua la singularité de la conduite de son acide méthyl-butyl-phtalique, comme on peut le voir d'après ces mots : La facilité, avec laquelle se détache le carboxyle se trouvant en position symétrique est aussi très remarquable pour cet acide méthyl-butyl-phtalique, tandis que pour l'acide butyl-toluique-1.3.5 ce dégagement ne peut être provoqué que par calcination avec de la chaux, dans des conditions telles qu'une scission partielle de la molécule s'effectue déjà. Aussi, l'hydrocarbure obtenu par cette voie consiste principalement en butylbenzène.

Dans mes recherches expérimentales concernant le musc-cétone j'ai rencontré bientôt des faits nouveaux, qui ne sont compatibles qu'à grand'peine avec la formule attribuée à la cétone par Baur.

1° La formule de Baur exige pour la cétone l'existence de deux dérivés mono-nitrés, tandis que la formule symétrique (IV) permet l'existence d'un seul dérivé mononitro. Toutefois dans des condition permettant l'introduction d'un seul groupe nitro, j'ai pu obtenir un seul dérivé mononitré de la cétone. Il n'a pas été possible de découvrir l'existence d'un autre isomère, même dans les dernières parties de cristallisation du produit de nitration.

2° Comme cela a été trouvé récemment par Barbier (6), lors de la nitration de la cétone dans les conditions d'entrée des deux groupements nitro, il se produit, simultanément avec la simple nitration, le déplacement du groupe acétyle, et il se forme comme produit secondaire, le dinitro-butylxylène F. 68° (voir ci-dessus sa structure). Des cas analogues de déplacement de radicaux pendant la nitration ont été observés précédemment. Des exemples de substitution d'alcoyles (7), de carboxyies (8), d'atomes d'halogène (9), de groupements sulfo (10), etc., an groupement nitro sont connus.

Je tiens pour certain que les réactions de déplacement de radicaux lors de nitration, sulfonation, etc., résultent des mêmes réactions intermédiaires que le remplacement d'atomes d'hydrogène par des groupements nitro, sulfo, etc. L'action des réactifs peut être dirigée soit sur les atomes de carbone du noyau benzénique unis avec l'hydrogène, soit snr les atomes unis avec radicaux. Conformément à mes idées sur les réactions de combinaison, développées par moi (11), idées d'après lesquelles la première phase des réac-

(5) NOYES, *Ann.*, t. **20**. p. 810.

(6) BARBIER, *Helv. chim. Acta.*, 1928, t. **11**, p. 157.

(7) GOTTSCHALK, *D. ch. G.*, 1887. t. **20**. p. 3286. — WILLSTÄTTER, KUBLI, 1909, t. **42**, p. 4162. — K. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTT, *Zeit. angew. Ch.*, 1919, t. **32**, p. 363. — ASCHAN, TERASWORI, EKWELL, *C. Z.*, 1919 (I), p. 227. — ALFTAN, *D ch. G.*, 1919, t. **53**, p. 78. — GINA, *Gazz. chim. ital.*, 1919, t. **49** (I), p. 158.

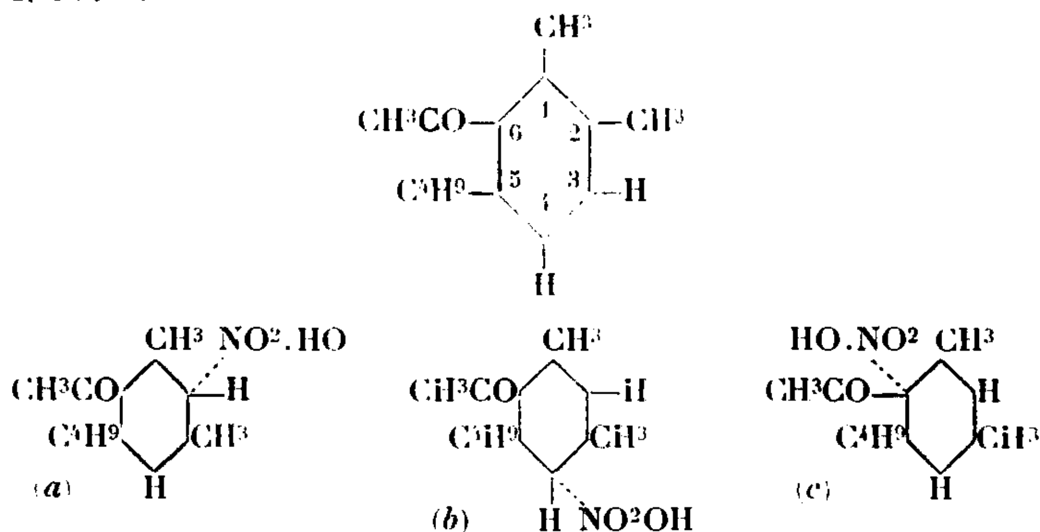
(8) REVERDIN, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 2442.

(9) La chloralizarine donne avec l'acide nitrique la nitro-alizarine.

(10) DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *Ann.*, 1869, t. **151**, p. 2991; *C.* 1869, p. 1025, 1028, 1030.

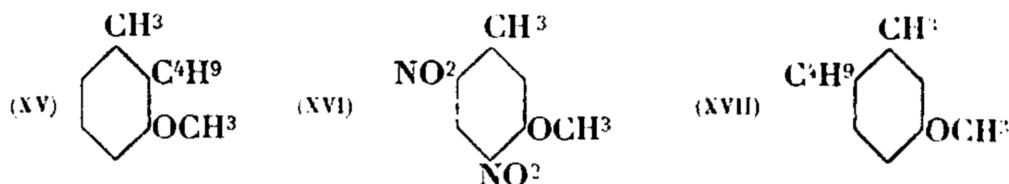
(11) *J. prakt. chem.*, 1912 (2), t. **86**, p. 38. La recherche sur le carbone trivalent, Moscou 1912.

tions de combinaison consiste toujours dans l'addition à un seul atome d'une molécule quelconque (et non avec double liaison), la première phase de la nitration de la butylxylyl-méthyl-cétone paraît être l'addition d'une molécule d'acide nitrique à l'un des trois atomes de carbone du noyau benzénique indiqués par les chiffres 2, 4 et 6 :



avec séparation ultérieure d'eau dans les cas *a* et *b*, tandis que dans le cas *c* c'est la molécule de l'acide acétique qui se sépare.

De ce point de vue, le détachement de radicaux lors des réactions de nitration, de sulfonation et d'autres, doit être accompagné toujours par la substitution, aux radicaux détachés, de groupes nitro, sulfo, etc. Et en effet, cela a été observé dans tous les cas. Comme exception semblait être le détachement du groupement butylique lors de la nitration de l'éther méthylique du butylcrésoi quand on acceptait pour celui-ci la formule (XV) parce qu'il se forme ici le dérivé dinitré de l'éther du méta-crésol de structure (XVI). Cependant, Darzens et Lévy (12) ont prouvé récemment que la formule de Baur pour l'éther méthylique du butylcrésol donnant par nitration le musc ambrette n'est pas vraie et qu'en réalité ce composé possède la structure (XVII). Ainsi, le détachement du groupement butylique mène, dans ce cas aussi, au remplacement du groupe butyle par le groupe nitro.



La séparation du groupement acétyle lors de la nitration de la butylxylyl-méthyl-cétone devrait aussi être liée avec des phénomènes anormaux, si l'on accepte pour cette cétone la formule de Baur. Dans ce cas, il paraît peu compréhensible que, comme je l'ai trouvé, le seul dinitro-butylxylène qui se forme lors de l'obtention

(12) Darzens, Levy, *C. R.*, 1931, t. 193, p. 321.

du musc cétone soit la combinaison fondant à 68°, tandis que, selon la formule de Baur, il faudrait attendre aussi la formation du second isomère F. 84° (voir les formules p. 1438).

Mais un fait trouvé par moi est déjà parfaitement contraire à la formule de Baur. Il se forme comme produit secondaire lors de l'obtention de la mononitrocétone, le mononitrobutylxylène fondant à 85° ayant la structure symétrique de la molécule (voir p. 1438). Et de plus, dans ce cas le second mono-nitro-butyl-xylène ne se forme point du tout.

Les deux phénomènes mentionnés ci-dessus deviennent tout à fait compréhensibles, si l'on accepte pour la butylxylyl-méthyl-cétone la formule symétrique (IV).

Tous les faits cités ci-dessus m'ont convaincu que la formule de Baur pour la cétone donnant par la nitration le musc-cétone est fausse et que, en réalité, cette cétone et le musc-cétone ont les formules structurales symétriques (IV) et (V). A cause de cela, une conclusion inévitable est que des fautes importantes figurent dans les expériences qui ont mené Baur à l'établissement de la structure de la cétone.

Des deux preuves de la structure indiquées plus haut pour cette cétone par Baur, j'ai commencé par la vérification des expériences sur l'oxydation de la cétone et par l'examen de l'acide méthylbutylphtalique obtenu par lui.

Les expériences ont démontré, avant tout, que l'acide méthylbutyl-carboxy-phénylglyoxylique, (XII) d'après Baur, s'obtient par oxydation de la cétone avec le permanganate alcalin non seulement dans les cas où l'oxydation se produit à des températures supérieures à 70°, mais aussi à des températures plus basses, quand, d'après Baur, il se forme seulement l'acide diméthylbutylphénylglyoxylique. En suivant les indications de Baur, malheureusement très succinctes, j'ai obtenu du produit de l'oxydation ultérieure par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique un acide possédant les propriétés de l'acide méthyl-butyl-phtalique de Baur. Après recristallisation dans l'acide acétique à 60 0/0, il se présentait en cristaux qui se décomposent, chauffés dans un capillaire, vers 173°. Cependant, les résultats de cette décomposition étaient trouvés tout à fait différents des résultats de Baur.

Ainsi, il était impossible de déceler la formation de CO^2 non seulement à 173°, mais aussi à 200°; lors de cette décomposition il se dégage seulement de l'eau. Comme produit, il se forme un anhydride qui, recristallisé dans l'acide acétique cristallisable se présente en longues aiguilles soyeuses, fondant à 129°. Le même anhydride se produit aussi à températures beaucoup plus hautes, quand le produit devient déjà un peu brun.

En général, l'anhydride se distingue par la stabilité à l'égard de la température du chauffage. Il ne s'additionne à l'eau que très difficilement et se dissout très lentement dans les solutions froides de CO^3Na^2 et même d'alcalis caustiques. Dans ces dernières, il se dissout facilement quand on chauffe. Les acides minéraux précipitent de ces solutions alcalines l'acide méthyl-butyl-phtalique pur, qui lorsqu'on ne le chauffe pas trop lentement, ne se décompose pas à 173°

mais seulement à 180° environ, en formant l'anhydride décrit plus haut.

L'acide méthyl-butyl-phtalique brut, obtenu d'après Baur était trouvé impur, contenant de plus ou moins grandes quantités de l'acide diméthyl-butyl-benzoïque. Ce dernier acide, après la transformation de l'acide méthyl-butyl-phtalique en son anhydride, peut être facilement séparé de ce dernier par traitement avec des solutions froides de soude, dans laquelle il se dissout facilement. Précipité de solutions sodiques par des acides, il est déjà assez pur et ne contient comme impureté que de très petites quantités d'acide méthyl-butyl-phtalique. Par cristallisation dans le benzène, il donne une combinaison avec une demi-molécule de benzène qui cristallise en excellents prismes. Cette combinaison a été obtenue par moi déjà auparavant. Desséchée, la substance fond à 168° telle quelle ou mélangée avec de l'acide obtenu d'après Baur par chauffage d'un dérivé du furoxane avec la soude caustique.

L'acide méthyl-butyl-phtalique pur, préparé à partir de l'anhydride, donne, quand on le chauffe, l'anhydride ne contenant déjà pas de monoacide.

La discordance décrite ci-dessus avec les indications de Baur ne peut être expliquée qu'en supposant que l'aeide méthyl-butyl-phtalique de Baur était impur, et qu'il a pris l'acide diméthyl-butyl-benzoïque mélangé à lui pour l'acide méthyl-butyl-benzoïqne. La différence de composition de ces deux acides n'est pas très grande, et l'analyse de Baur n'est pas assez persuasive, à savoir :

$C^{13}H^{18}O^2$	contient 0/0 C.........	75,73	0/0 H.........	8,74
$C^{12}H^{16}O^2$	—	75,00	—	8,36
Trouvé par Baur	—	74,93	—	8,83

Le point de fusion de l'acide de Baur, 167°, ne diffère pas pratiquement de celui de l'acide diméthyl-butyl-benzoïque pur (F. 168°).

La supposition exposée ci-dessus se confirme aussi par les chiffres de l'analyse de son acide méthyl-butyl-phtalique cités par Baur.

$C^{13}H^{16}O^4$	Calcul 0/0 C.....	66,40		0/0 H.....	6,77	
Trouvé par Baur	—	67,78	67,87	—	7,18	7,24

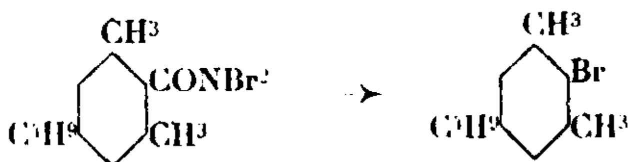
Ainsi, la teneur en carbone de l'acide a été trouvée 1,78 0/0 et la teneur en hydrogène 0,49 0/0 plus élévée que celles calculées pour l'acide méthyl-butyl-phtalique pur, ce qui correspond à nne teneur de 20 0/0 d'acide diméthyl-hutyl-benzoïque mélangé à l'acide méthyl-butyl-phtalique.

Pour justilier la structure de la cétone par expérience directe, j'ai indiqué d'abord la voie de transformation de l'acide diméthyi-butyl-benzoïque, présentant le produit d'oxydation de la cétone d'après Hoffmann par l'amide à l'amine contenant le groupe amino à la place du carboxyle. Les amines qui doivent se former à partir de deux acides sont déjà connues (voir ci-dessus).

Cependant, quelques expériences faites par moi n'ont pas amené au but désiré parce que par action d'une molécule de brome et

d'alcali sur l'amide de l'acide diméthyl-butyl-benzoïque, l'amide se régénère en partie et en partie il se produit sa saponification en acide de départ.

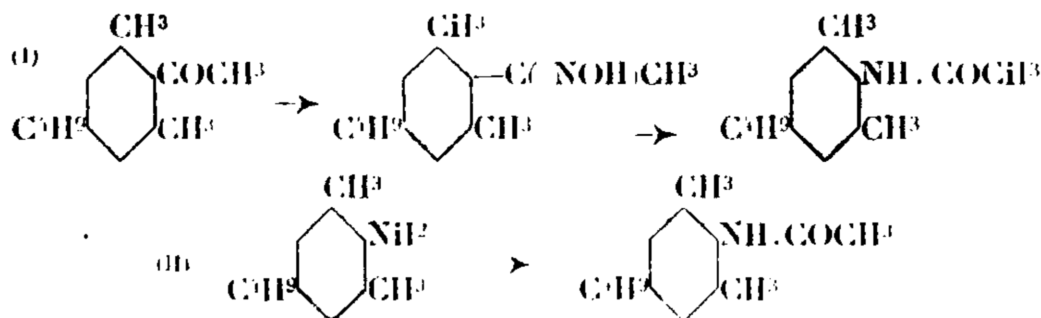
En outre, il fut trouvé que la dibromamide se formant ici, surtout par excès de brome, perd quand on la chauffe avec de la chaux, l'atome du carbone carboxylique et un atome de brome entre dans le noyau benzénique en formant le 2-bromo-1.3-diméthyl-5-butyl-benzène :



Toutefois, cette transformation qui n'était pas connue auparavant ne pouvait pas encore servir comme témoignage de la structure de l'amide et l'acide, tant qu'il n'était pas prouvé que l'atome de brome entre à la place du carboxyle séparé et non à une autre place dans le noyau benzénique. Dans ce cas cela se passe justement, et c'est pourquoi cette réaction mérite une certaine attention, et je me propose de vérifier son applicabilité à d'autres cas.

Par suite de ces difficultés avec la réaction de Hoffmann, j'ai essayé une autre réaction qui m'a mené au but désiré.

Feit et Davies (13) ont trouvé que par chauffage de l'acéto-mésitylène avec du chlorhydrate d'hydroxylamine dans un tube scellé à 160°, il se forme de l'acétyl-mésidine. La formation de celle-ci s'explique par la transposition atomique de Beckmann de l'oxime d'acéto-mésitylène, produisant vers la formation de cette oxime. Dans des conditions pareilles, notre diméthylbutylphényl-méthylcétone donna, conformément à l'attente, une acétyl-butyl-xylidine se formant aussi par l'acétylation du 2-amino-1.3-diméthyl-5-butylbenzène :



Cette dernière amine et son dérivé acétylé étaient déjà obtenus par Baur (14), mais, fait étrange, Baur indique pour son acétyl-butylxylidine un point de fusion de 81°, tandis que la substance obtenue par moi par acétylation de la même amine fond à 159°, soit exactement à la température de fusion de l'acétyl-butyl-xylidine obtenue par la voie citée ci-dessus à partir de la cétone et aussi celle d'une épreuve mélangée de ces deux préparations.

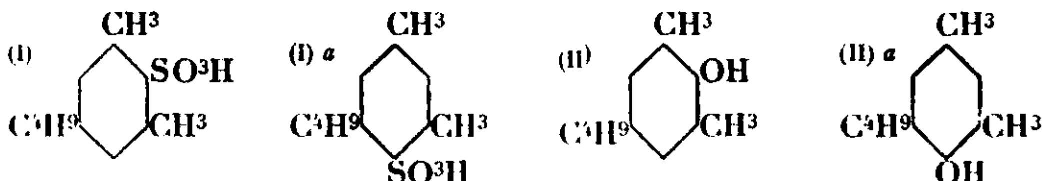
(13) FEIT, DAVIES, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 3546.
(14) BAUR, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 2568.

Dès que la transformation de la cétone en amine indiquée ci-dessus ne laisse nul doute que la cétone dont le dérivé présente le musc-cétone a la structure symétrique (IV), les expériences ayant pour but la transformation de l'acide diméthyl-butyl-benzoïque en l'amine selon Hoffmann ou Curtius ont été abandonnées. Tout à fait inutile pour l'établissement de la structure de la cétone serait la répétition des essais de Baur sur l'obtention du nitrile, dans le but de découvrir les fautes commises dans ces essais.

Selon toute apparence, le nitrile obtenu à partir de l'aldéhyde n'était pas pur, mais les indications succinctes de Baur ne permettent pas de considérer cette explication comme seule possible.

Comme supplément à la recherche de nitration de la cétone et de substitution du groupe nitro au groupement acétyle, il paraissait intéressant d'examiner aussi l'action de l'acide sulfurique sur cette cétone.

J'ai trouvé que la cétone dissoute dans l'acide sulfurique de 93 0/0 réagit, dès la température ordinaire, avec séparation du groupe acétyle. Comme produit principal et presque unique se trouve être ici l'acide sulfonique du butyi-xylène préparé par Baur (15) et, plus tard, par Darzens et Rost (16) par sulfonation du butylxylène par l'acide sufurique fumant. Par fusion de sel de potassium de cet acide sulfonique avec de la potasse caustique Darzens et Rost ont préparé le phénol correspondant pour lequel ils indiquent comme point de fusion 75°. Les positions du groupe sulfo dans l'acide sulfonique et du groupe hydroxyle dans le phénol sont restées inconnues ; ici aussi le choix était laissé entre la structure symétrique et asymétrique :



Conformément aux vues exposées ci-dessus sur le procédé d'élimination de radicaux, la formation de l'acide sulfonique du butylxylène, en partant de la butylxylyl-méthyl-cétone avec détachement du groupe acétyle confirme la structure symétrique de l'acide sulfonique I et du phénol II. Je ne croyais cependant pas inutile de contrôler cette structure par une expérience directe.

Dans ce but j'ai obtenu l'acide sulfonique également par sulfonation du butylxylène. Pour sulfonation du butylxylène, l'emploi d'acide sulfurique fumant n'est pas nécessaire, contrairement à l'affirmation de Baur (17) qui a dit « si l'on veut sulfoner le butylxylène avec de l'acide sulfurique à 66° B°, il est nécessaire de chauffer au B.-M. pendant 40 heures au moins, mais la plus grande partie de l'hydrocarbure se décompose, et il se forme beaucoup de goudron et de charbon » En fait l'acide sulfurique à 93 0/0 sulfone

(15) Baur, *D. ch. G.*, 1894, t. 27. p. 1607.
(16) Darzens et Rost, *C. R.*, 1911, t. 152, p. 609.
(17) Baur, *D. ch. G.*, t. 27, p. 1607.

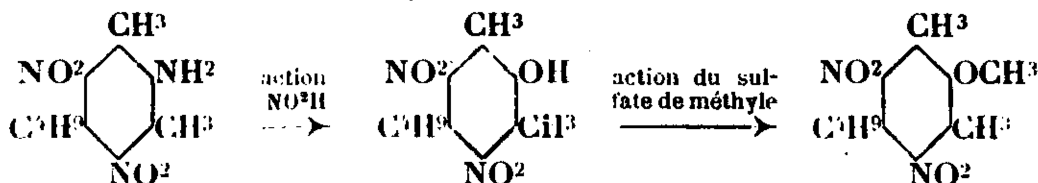
le butylxylène facilement déjà à la température ordinaire, en produisant l'acide sulfonique avec d'excellents rendements.

De l'acide sulfonique ainsi préparé à partir du butylxylène ou de la cétone, j'ai obtenu, d'après Darzens et Rost, le phénol qui dans l'état parfaitement pur fond plus haut que n'indiquent les investigateurs, à savoir à 84°.

Par action de l'acide nitreux sur le 2-amino-1.3-diméthyl-5-butylbenzène, j'ai obtenu le phénol ayant sans aucun doute la structure du 2-hydroxy-1.3-diméthyl-5-butyl-benzène. Ce phénol se présentait, conformément à l'attente, comme identique au phénol obtenu de l'acide sulfonique. De cette manière, la structure symétrique de l'acide sulfonique obtenu par sulfonation du butylxylène et du phénol obtenu de cet acide par fusion avec de la potasse caustique est définitivement prouvée.

Après l'établissement de leur structure correcte on peut déduire, pour les dérivés du butylxylène symétrique, la règle suivante en ce qui concerne leur odeur : des dérivés de ce butylxylène possédant une odeur, les isomères dont la formule structurale possède un plan de symétrie ont une odeur plus agréable que les isomères ayant une structure asymétrique.

De ce point de vue, il est intéressant que le dinitrobutylxylène de formule symétrique (voir p. 1438), pour lequel Nœlting (17) indique qu'il n'a aucune odeur, possède en réalité l'odeur du musc, quoique faible. Une très faible odeur de musc possède aussi le dérivé dinitré du phénol symétrique sus-mentionné qui a été obtenu par moi à partir du dinitro-amino-xylène symétrique par action de l'acide nitreux et son éther méthylique obtenu à partir de ce dernier par action du sulfate de méthyle.



En outre, il découle aussi des résultats trouvés que les dérivés du butylbenzène symétrique ayant le plan de symétrie fondent à température plus haute que leurs isomères asymétriques.

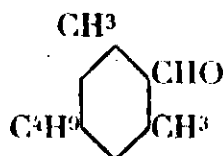
Les résultats obtenus par moi entraînent la nécessité de changer les formules structurales pour la série des combinaisons liées génétiquement avec la cétone produisant le musc-cétone. Tels sont :

1. L'acide diméthyl-butyl-phénylglyoxylique — CH^3, $COCOOH$, C^4H^9, CH^3

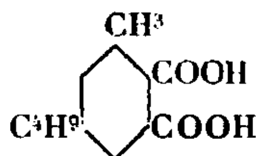
2. L'acide diméthyl-butyl-benzoïque et ses dérivés nitrés. — CH^3, $COOH$, C^4H^9, CH^3

(17) Conférence de Noelting sur la fabrication des musc, *Chimie et Industrie*, 1921.

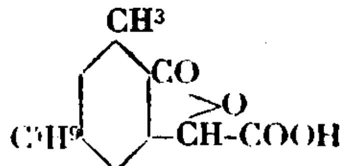
3. Diméthyl-butyl-benzaldéhyde et le musc-aldéhyde.



4. L'acide méthyl-butyl-phtalique



5. L'acide méthyl-butyl-phtalide-carbonique



6. Une série de cétones obtenues à partir du butylxylène par la réaction de Friedel et Crafts, qui donnent par nitration des dérivés dinitrés ayant l'odeur du musc.

7. Les dérivés du furoxane obtenus par oxydation de la cétone symétrique et ses dérivés nitrés.

Le nitrile ayant la structure asymétrique doit être considéré comme inconnu, de même que tous les isomères de la structure asymétrique, soit de la cétone même, soit de toutes les combinaisons énumérées sous les numéros 1 à 7.

Je voudrais ajouter encore les deux observations suivantes :

1° La règle concernant la liaison entre les propriétés odorantes et la symétrie de la molécule paraît avoir une portée plus grande que celle qui découle immédiatement des données exposées ci-dessus.

Bien que, par exemple, dans la série aromatique, beaucoup de composés possédant des formules asymétriques soient connues comme ayant une odeur agréable et soient employées dans la parfumerie comme matières odorantes, il y a aussi une série de faits qui témoignent en faveur de la règle, qui peut être définie dans une forme plus générale, de la manière suivante :

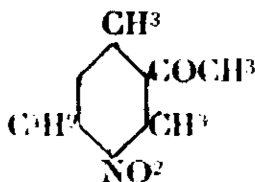
La structure symétrique est un facteur favorable pour les propriétés odorantes.

Cette question mérite un examen particulier, et je me propose d'y revenir dans un autre mémoire. En attendant je veux seulement attirer l'attention sur le fait que des dérivés du toluène ce sont les dérivés-para qui ont l'odeur la plus agréable, et que des trois xylènes isomères, seul le para-xylène, qui a la formule la plus symétrique, possède une odeur agréable.

2° Je me permets aussi attirer l'attention sur le fait que les idées développées ici sur le mécanisme des réactions de substitution permettent de supposer que les réactions de remplacement des radicaux ont lieu beaucoup plus souvent qu'on ne l'a observé jusqu'à présent. J'espère également revenir sur cette question dans un avenir prochain.

Résultats expérimentaux.

1.3-Diméthyl-5-butyl-2-acétyl-4-nitro-benzène.



Dans les essais de nitration du 1.3-diméthyl-5-butyl-2-acétyl-benzène que j'ai exécutés dans le but d'obtenir le dérivé mononitré de cette cétone, j'ai obtenu les meilleurs résultats en nitrant dans l'anhydride acétique. La nitration dans l'acide sulfurique n'a pas donné de bons résultats à cause de la séparation facile du groupe acétyle sous l'action de l'acide sulfurique sur la cétone.

Comme il a été dit ci-dessus, dans toutes les conditions de nitration de la cétone il y a, en même temps que la simple nitration, séparation du groupe acétyle qui est remplacé par un groupe nitro. En nitrant dans l'anhydride acétique, dans les conditions où les dérivés dinitrés ne se forment pas, comme produit accessoire unique, il se forme le 2-nitro-1.3-diméthyl-5-butyl-benzène. Quand on augmente la quantité d'acide nitrique jusqu'à ce que, outre la mono-nitro-cétone, il se forme aussi la dinitro-cétone (musc-cétone), et comme produit accessoire, il se forme le 2.4-dinitro-butyl-xylène (F. 68°). Je décris ici un des essais dans lequels les dérivés dinitrés ne se formaient pas.

25 g. de la cétone étaient dissous dans 25 cm³ d'anhydride acétique. A cette solution on a ajouté lentement par gouttes et en refroidissant, un mélange de 20 cm³ d'acide nitrique de densité 1,49 et de 20 cm³ d'anhydride acétique. D'abord le mélange se colorait en rouge clair puis après un certain temps des cristaux en forme d'aiguilles se séparèrent. Après une 1/2 h. on versa le produit, en agitant, sur la glace, où il se solidifia bientôt en masses presque blanches.

Après quelques heures ces masses étaient séparées par aspiration de la solution aqueuse jaune clair, lavées avec de l'eau et transportées dans un ballon à distillation à la vapeur. Le produit distillé avec de la vapeur était partagé en plusieurs fractions.

Au commencement passe avec les vapeurs une quantité assez considérable de produit qui cristallise vite par refroidissement, l'eau devenant limpide. Ensuite la quantité d'huile distillant diminue et sa cristallisation ralentit. Après un certain temps, commence à distiller un liquide trouble qui ne cristallise pas de suite même quand on le refroidit bien. Ensuite la distillation fut arrêtée. Il resta dans le ballon une huile jaunâtre et la solution sodique jaune orangé.

Après refroidissement, l'huile non passée ne cristallise qu'assez lentement. Il est mieux de provoquer la cristallisation en ajoutant un petit cristal de mononitrocétone, ou, si on n'en dispose pas par

frottement avec un bâton de verre. Les dernières fractions du distillat cristallisent aussi lentement, si on n'y ajoute pas de petit cristal.

Mais en les laissant reposer un jour, la cristallisation s'accomplit d'habitude même sans amorçage et le liquide aqueux trouble devient parfaitement limpide. Ensuite les cristaux étaient filtrés, lavés à l'eau et séchés sur papier filtre.

Le produit non distillé, qui présente des cristaux brunâtres fut reconnu comme la nitro-cétone presque pure fondant à 52-54°. On a obtenu, par cristallisation dans 20 cm³ d'alcool, en refroidissant la solution par l'eau glacée, 11,9 g. de la mononitro-cétone pure F. 56°. Par condensation de la solution-mère et par cristallisation subséquente on a obtenu encore 3,15 g. de nitrocétone incolore ayant le même point de fusion, c'est-à-dire qu'on a obtenu en tout 15,05 g. de la cétone parfaitement pure. La condensation ultérieure de la solution-mère donnait déjà les cristaux brunâtres mais ayant un bon point de fusion et finalement du même composé il ne resta que 0,2 g. de mêmes cristaux à ce qu'il paraît, mais pénétrés d'un peu de goudron brun.

Comme il a été démontré par d'autres essais, la première fraction entraînée à la vapeur est constituée de mono-nitro-butylxylène contenant un peu de mono-nitrocétone. On l'obtient pur, fondant à 85° par une seule cristallisation dans de l'alcool chaud. Les fractions successives du distillat contiennent des quantités de nitrocétone de plus en plus considérables.

Dans le cas donné, toutes les fractions de cristaux obtenues furent réunies ensemble, en tout 11,2 g.; ces cristaux, finement pulvérisés, étaient traités par 20 cm³ d'acide sulfurique concentré, dans lequel ils se dissolvaient partiellement. La solution était filtrée promptement à travers un filtre en amiante, et les cristaux restés sur le filtre lavés avec un peu d'acide sulfurique.

La solution dans l'acide sulfurique était versée sur de la glace et laissait séparer des cristaux presque blancs, qui étaient ensuite filtrés, lavés avec de l'eau, puis séchés. On a obtenu 4,6 g. représentant du mononitrocétone presque pur, en poudre presque blanche, qui fondait à 54-56° et, après une cristallisation dans l'alcool, à 56°.

Les cristaux qui ne se dissolvaient pas dans l'acide sulfurique étaient jetés sur de la glace en les agitant ensuite, filtrés, lavés avec de l'eau et séchés. Ils se présentaient comme une poudre parfaitement blanche constituée par le 2-nitro-butylxylène presque parfaitement pur, vu qu'ils fondaient à 83-84°. Après cristallisation dans l'alcool ils présentaient de magnifiques aiguilles fondant à 85°. Par nitration ultérieure avec acide nitrique fumant, ils donnaient quantitativement le 2.4-dinitrobutylxylène, F. 68°.

La solution sodique orangée, obtenue après entraînement à la vapeur, acidifiée, est devenue trouble à cause de la séparation de substances acides, qui ne furent pas examinées.

Les résultats sus-mentionnés montrent que dans les essais décrits. les seuls produits réellement séparés, sont la mononitro-cétone (F. 56°) et le mononitrobutylxylène (F. 85°). On a obtenu notamment 21,6 g. de nitro-cétone (70,8 0/0 de la théorie) brute, presque

pure, et 6,2 g. (ou 24,8 0/0 de la quantité théorique) de mononitrobutylxylène ; donc en tout 95,6 0/0 de la quantité théorique.

Nitrocétone. — Le dérivé mononitré de la diméthylbutylphénylméthyl-cétone est très soluble dans la plupart des dissolvants organiques, particulièrement à chaud. La solubilité même dans l'éther léger de pétrole, à température ordinaire, n'est pas très petite, tandis que dans l'éther de pétrole chaud elle est assez grande. La nitrocétone est comparativement peu soluble dans l'alcool à 0° et encore moins à températures plus basses ; elle peut être cristallisée dans l'alcool ou dans l'éther de pétrole. Quand la cristallisation dans ces dissolvants est brusque, elle précipite sous forme d'aiguilles, tandis que par cristallisation lente elle peut être obtenue en très longs prismes, possédant un reflet jaunâtre à peine visible. Chauffée, la nitrocétone fond d'habitude à 56° en formant uu liquide limpide. Mais si on la maintient longtemps à cette température, elle recristallise souvent, et fond ensuite dès 60°. Cette deuxième cristallisation se produit d'une manière étrange, lentement, comme si ici eût lieu non une transformation polymorphe, mais la formation d'une substance chimique nouvelle (une transformation tautomère). Cependant, la substance solidifiée par refroidissement fond de nouveau à 56°.

Analyse. — Subst., 0,203 g. ; CO^2, 0,5194 g. ; H^2O, 0,1459 g. — Trouvé : C 0/0, 67,86 ; H 0/0, 7,71. — Calculé pour $C^{14}H^{14}O^3N$: C 0/0, 67,47 ; H 0/0, 7,63 ; N 0/0, 5.62.

La mononitrocétone possède une odeur de musc mais avec une nuance désagréable de produits de pétrole.

La présence du groupe acétyle dans la nitrocétone se démontre par le fait qu'elle donne par nitration le musc-cétone (voir ci-dessous), et par le fait que quand on l'oxyde par l'acide nitrique à 20 0/0 — dans les conditions dans lesquelles Baur a obtenu en partant de la cétone, le dérivé de furoxane non-nitré —, la nitrocétone donne le dérivé dinitré du furoxane que Baur a obtenu en partant de la cétone non nitrée par oxydation avec l'acide nitrique à 60 0/0.

On a dissous 2 g. de la nitrocétone dans l'acide acétique cristallisable, chauffé cette solution au B.-M., on y a ajouté 10 cm^3 d'acide nitrique à 20 0/0. Le mélange chauffé d'abord plusieurs heures au B.-M. bouillant était ensuite porté à l'ébullition, dilué par l'eau et laissé au repos. Après un certain temps, le précipité cristallin qui s'était formé fut filtré, lavé par l'eau et cristallisé dans une grande quantité d'alcool bouillant. On a obtenu des lamelles jaunes fondant à 176°. Telles sont également les propriétés du di-(nitro-méthyl-butyl-benzoyl)-furoxane décrit par Baur.

La même substance se formait par oxydation du résidu resté après évaporation de la dernière solution mère de cristallisation de la nitrocétone brute.

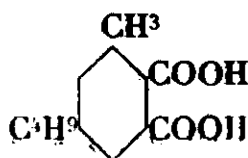
Le groupe acétyle est lié dans la nitrocétone beaucoup plus solidement que dans la cétone non nitrée. Ainsi, après dissolution de la nitrocétone dans l'acide sulfurique concentré à froid il ne se produit vite aucun changement sensible, et l'eau sépare de cette solution la nitrocétone inaltérée.

En outre, tandis que par la nitration de la cétone de départ, soit dans les conditions de formation de la dinitroeétone (musc cétone), soit dans les conditions de préparation du dérivé mononitré, il se produit la séparation du groupe acétyle et son remplacement par le groupe nitro, la nitration ultérieure de la mononitrocétone, non seulement par l'acide nitrique concentré mais aussi par le mélange sulfo-nitrique, mène à la formation quantitative du musc-cétone.

2 g. de la mononitrocétone à P. F. 56° étaient ajoutés au mélange de 6 cm^3 d'acide nitrique fumant et 2 cm^3 d'acide sulfurique à 98 0/0. Le produit versé sur la glace, donne lieu immédiatement à la précipitation d'une poudre solide. Après quelque temps celle-ci était filtrée, lavée et séchée. On a obtenu 2,6 g. d'une poudre presque blanche, fondant à 128°. Après recristallisation dans l'alcool on a obtenu 2,4 g. d'excellents cristaux du musc-cétone fondant à 134°.

Enfin, même une longue ébullition de la nitro-cétone avec de l'acide phosphorique sirupeux dans les conditions dans lesquelles le groupe acétyle se sépare quantitativement dans l'acéto-mésitylène (18) et dans la cétone de départ, ne change pas sensiblement la nitrocétone ; elle acquiert seulement une légère nuance brune.

Acide méthylbutylphtalique



L'oxydation de la diméthylbutylphényl-méthyl-cétone F. 47° par la solution alcaline de permanganate de potassium était conduite dans les conditions exactement les mêmes, décrites par Baur (19) pour l'obtention de l'acide diméthylbutylphénylglyoxalique.

50 g. de la cétone étaient agités avec une solution de 10 g. de potasse caustique dans 1 litre d'eau à température de 60 à 65°. A ce mélange, on a ajouté graduellement une solution de 100 g. de MnO^4K dans 1 litre d'eau, en agitant fortement et en prenant soin à ce que la température ne monte pas au-dessus de 60°. Quand le permanganate de K se décolora, le peroxyde de manganèse précipité fut filtré et lavé par l'eau chaude. Le filtrat aqueux refroidi était sursaturé par de l'acide sulfurique, et les acides huileux séparés repris par de l'éther. La couche aqueuse était extraite encore deux fois par de l'éther. L'éther était chassé par distillation des extraits éthérés réunis après séchage sur le sulfate de sodium. Le résidu était versé dans une cuvette et, après l'élimination d'éther par chauffage au B.-M., laissé reposé pendant plusieurs jours.

Il présentait alors un mélange épais de cristaux et d'une substance goudronneuse. Je n'ai réussi à séparer aucune substance

(18) Klages Lickroth, *D. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 1554.
(19) Baur, *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 1346.

homogène par recristallisation de ce mélange ni dans l'alcool (d'après Baur), ni dans d'autres dissolvants. Du reste, Baur lui-même n'indique pour la température de fusion de son acide diméthylbutylphénylglyoxalique que des limites très étendues (90-110°), en admettant que les larges limites de température de fusion soient caractéristiques pour tous les cétone-acides aromatiques analogues. Mais il est connu maintenant que soit l'acide phénylglyoxylique lui-même (F. 65°), soit ses homologues et dérivés possèdent des points de fusion nets. Donc, il est évident que Baur n'avait pas obtenu l'acide diméthyl-butyl-phénylglyoxylique pur et que son produit à p. f. 90-110° était en réalité un mélange d'acides.

En supposant que la plus grande partie du produit obtenu présente néanmoins l'acide diméthylbutyl-phénylglyoxylique, j'ai oxydé une partie du produit pur de l'eau oxygénée d'après Hollemann (20) pour transformer le résidu CO.COOH en carboxyle et pour obtenir de cette manière l'acide diméthylbenzoïque fondant à 168° obtenu par Baur, parmi d'autres produits, par oxydation de la cétone avec du permanganate de K alcalin à des températures au-dessus de 70°. Cependant, il était non moins difficile de séparer une substance pure quelconque du produit d'oxydation par l'eau oxygénée que du produit d'oxydation de la cétone originelle par le permanganate de K.

C'est pourquoi on a oxydé le restant du produit de l'oxydation par MnO^4K avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique dilué à température élevée. Comme il était dit ci-dessus, Baur a obtenu par cette méthode l'acide méthylbutylphtalique mentionné, en partant du produit d'oxydation de la cétone par le permanganate alcalin à des températures au-dessus de 70°.

Le produit constitué par le mélange de cristaux et de goudron était traité par 20 parties d'acide sulfurique à 20 0/0. A ce mélange, chauffé au B.-M. bouillant, on a ajouté par portions du bioxyde de manganèse récemment précipité jusqu'à ce qu'il cessât de se dissoudre même après chauffage assez prolongé du mélange.

On a ajouté de l'éther au mélange refroidi, et on l'a filtré sous pression réduite pour séparer le peroxyde de manganèse inaltéré. Ce dernier était lavé plusieurs fois par l'éther. La couche éthérée séparée, la couche aqueuse était encore extraite plusieurs fois par l'éther. Les extraits éthérés réunis étaient séchés sur du sulfate de sodium calciné, et l'éther chassé par distillation.

Après élimination de l'éther du résidu, par chauffage au B.-M. dans une cuvette, le résidu était dissous dans une petite quantité de benzène et gardé plusieurs jours dans un ballon bouché. De la solution précipitait une fine poudre cristalline. La poudre était alors filtrée par aspiration, lavée par une petite quantité de benzène, et la solution mère gardée dans un ballon ouvert. Il se produisait une lente évaporation du benzène et il se formait un nouveau précipité qui était séparé de la manière décrite ci-dessus, etc.

Par cette méthode on a réussi à séparer environ 10 g. de cristaux, mais la plus grande partie du résidu était formée, après

(20) HOLLEMANN, *D. ch. G.*, t. 23, p. 170.

évaporation du benzène, par un mélange très épais d'un produit goudronneux et de cristaux qui ne pouvaient pas être essorés qu'à grand'peine, et qui, traités avec un peu de benzène, s'y dissolvaient.

Les cristaux séparés présentèrent un mélange de 2 substances. De ces substances, l'une était facilement soluble dans le benzène chaud et l'autre difficilement. C'est pourquoi on a traité les cristaux par une petite quantité de benzène bouillant, et on a filtré la partie non dissoute et lavé par une petite quantité de benzène chaud.

La solution benzénique chaude donnait, par refroidissement, des cristaux qui présentaient une combinaison cristalline de l'acide diméthylbutylbenzoïque avec du benzène (voir ci-dessous). Après l'élimination du benzène de ces cristaux, par séchage, l'acide tel quel ou mélangé avec le même acide obtenu par une autre voie fondait à 168°.

La partie de cristaux non dissoute dans le benzène, quand on la chauffe dans un tube capillaire, fondait à 173° avec un abondant dégagement de bulles de gaz. Ces cristaux étaient cristallisés dans l'acide acétique à 60 0/0. L'acide ainsi obtenu possédait alors les propriétés de l'acide méthylbutylphtalique de Baur. Notamment il présentait des cristaux blancs granulés brillants, qui, « quand on le chauffait lentement en tube capillaire, fondait à 173° avec dégagement énergique de gaz ». Quand on refroidissait la substance fondue, elle se solidifiait en une masse cristalline, qui quand on la chauffait de nouveau, fondait dans de larges limites, à température beaucoup plus basse et sans aucun indice de décomposition.

Une petite quantité de cristaux était fondue dans un tube d'essais, et, après refroidissement, la substance solidifiée était recristallisée dans une petite quantité d'acide acétique cristallisable à chaud. Après refroidissement on obtenait de magnifiques aiguilles soyeuses. Ces aiguilles filtrées, lavées, par un peu d'acide acétique cristallisable et séchées, fondaient nettement, quand on les chauffait dans un tube capillaire, à 129°. La substance solidifiée par refroidissement fondait, quand on la chauffait de nouveau, à la même température. Les aiguilles ne se dissolvaient dans l'eau ni à froid ni à chaud. Elles ne se dissolvaient pas visiblement même quand on les chauffait pendant un temps bref avec une solution de soude diluée. Mais elles se dissolvaient rapidement quand on les chauffait avec une faible solution de soude caustique. De cette solution l'acide chlorhydrique précipite une poudre blanche, insoluble dans l'eau et facilement soluble dans une solution de soude. Lavée et séchée, la poudre fond avec dégagement de gaz, et, après solidification fond de nouveau, assez nettement, à 128-129°.

Vu ces résultats qui témoignent que les aiguilles à P. F. 129° sont un anhydride d'acide, le restant des cristaux ayant les propriétés de l'acide méthyl-butyl-phtalique de Baur était placé dans un petit ballon de Wurtz bouché et muni d'un tube latéral faisant passer des gaz dans de l'eau de baryte; ce ballon était plongé dans l'acide sulfurique chauffé à 180-185°. Il se produisit la décomposition énergique de l'acide. Dans la partie supérieure du ballon et dans le tube latéral se condensaient de petites gouttes d'eau, mais

à travers le tube latéral il ne se dégageait que peu de bulles de gaz, qui ne troublaient pas l'eau de baryte. Dans la partie supérieure du ballon, de fines lamelles blanches et brillantes avaient sublimé.

Quelque temps après la cessation du dégagement des bulles de gaz et la liquéfaction complète de l'acide, les gouttes d'eau condensées dans la partie supérieure du ballon étaient éloignées à l'aide du papier-filtre, et la substance liquéfiée était versée dans un mortier où elle se solidifia tout de suite Après refroidissement elle était triturée avec une solution de soude à 5 0/0, les restes des cristaux étant rincés du ballon dans le mortier par la même solution de soude.

La poudre insoluble dans la solution de soude était séparée de la solution de soude, par filtration sur vide, lavée par l'eau et dess é chée. Elle fondait à 127-129° et, en la faisant cristalliser dans de l'acide acétique cristallisable avec quelques gouttes d'anhydride acétique, elle se séparait sous forme de longues aiguilles soyeuses ci-dessus décrites, (F. 129°). Par cristallisation lente et à basse température dans de l'éther de pétrole bouillant, dans lequel celle-ci est assez soluble, on obtient de très longues aiguilles épaisses.

Analyse. — Subst., 0,1611 g.; CO^2, 0,4319 g.; H^2O, 0,0952 g. — Trouvé : C 0/0, 71,43; H 0/0, 6,57. — Calculé pour $C^{13}H^{14}O^3$: C 0/0, 71,56; H 0/0, 6,42.

Les résultats de dosage et les propriétés de la substance prouvent qu'il s'agit de l'*anhydride pur de l'acide méthyl-butyl-phtalique*,

Par acidification de la solution sodique par l'acide chlorhydrique, on obtient une poudre blanche insoluble dans l'eau. Elle était filtrée, lavée par l'eau et séchée. Elle fondait mais pas très nettement vers 167°. Un échantillon mélangé avec de l'acide méthyl-butyl-benzoïque préparé d'après Baur par oxydation du butylxylène symétrique avec de l'acide nitrique dilué (21) a montré un fort abaissement du point de fusion. Au contraire, un mélange avec de l'acide diméthyl-butyl-benzoïque ne montrait pas de changement du point de fusion. Par cristallisation dans le benzène, on a obtenu d'excellents prismes d'une combinaison cristalline avec du benzène, mais ici se précipitait aussi, quoique en très petites quantités, une poudre qui est vraisemblablement de l'acide butylméthylphtalique. On pouvait obtenir l'acide parfaitement pur (F. 168°) en triant les cristaux ou par sublimation.

En partant de l'anhydride fondant à 129° on peut obtenir facilement l'acide méthylbutylphtalique pur : l'anhydride est dissous dans la soude caustique à chaud et l'acide précipité de la solution alcaline par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique. La poudre blanche ainsi obtenue de l'acide quand on la cristallise dans de l'acide acétique à 60 0/0, donne des cristaux granulés limpides qui se décomposent, quand on les chauffe dans un tube capillaire, avec dégagement énergique de bulles de vapeur d'eau à la température de 180° environ.

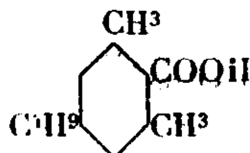
La masse liquide obtenue de cet acide chauffé à 200° présentait,

(21) Baur, *D. ch. G.*, t. 31, p. 1346; t. 33, p. 2568.

après refroidissement, une masse blanche cristalline fondant à 120°. Cette masse finement pulvérisée et traitée par la solution diluée de soude donnait une solution sodique qui par acidification ne présentait qu'un trouble insignifiant produit par l'acide méthylbutylphtalique précipité.

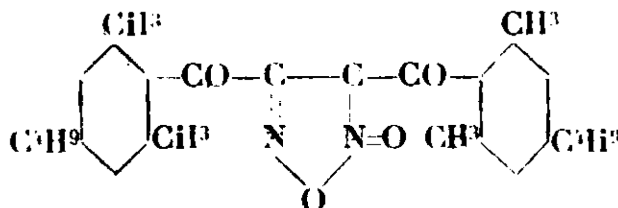
L'anhydride chauffé fortement dans un tube à essais brunissait légèrement, mais son point de fusion n'était presque pas changé, et après fusion on n'y pouvait pas reconnaître la présence d'acide volatil.

Acide diméthylbutylbenzoïque



L'obtention de l'acide diméthylbutylbenzoïque par oxydation directe de la cétone fondant à 47° a été décrite ci-dessus. Cette méthode ne peut pas servir comme méthode de préparation à cause de la difficulté de séparation et du mauvais rendement.

La méthode d'obtention la plus commode de cet acide, d'après mes expériences, est la méthode consistant à passer par le dérivé du furoxane (22) :



qui s'obtient avec de bons rendements d'après la méthode de Baur (23) par action de l'acide nitrique dilué sur la cétone dissoute dans l'acide acétique cristallisable. En outre, il se produit par cette méthode une certaine quantité d'acide diméthylbutylbenzoïque comme produit secondaire.

20 g. de la cétone étaient dissous dans 100 cm³ d'acide acétique cristallisable. A cette solution on a ajouté 100 cm³ d'acide nitrique à 20 0/0. Quand on a chauffé ce mélange au B. M. il s'est dégagé des oxydes d'azote et il s'est formé un précipité cristallin. Quelques heures après les cristaux étaient filtrés de la solution limpide et lavés par l'eau. Ensuite ils étaient traités par une faible solution de soude caustique, lavés et desséchés.

La solution alcaline, acidifiée par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, précipitait une poudre blanche d'acide diméthylbutylbenzoïque qui, après lavage par l'eau et séchage, était assez pur. Après une seule cristallisation dans du benzène ou dans de l'acide acétique dilué il était déjà parfaitement pur. La quantité d'acide pur variait dans plusieurs essais entre 3 1/2 g. et 6 g.

(22) La formule du furoxane est conventionnelle.
(23) Baur, *D. ch. G.*, t. 31, p. 1346.

Le dérivé du furoxane obtenu après séparation de l'acide était aussi presque pur. On en a obtenu en moyenne 20 g. environ. Pour le purifier complètement une seule recristallisation dans du benzène chaud suffisait. De cette manière on l'a obtenue en cristaux jaune clair, F. 186°. Mais, pour obtenir l'acide diméthyl-butyl-benzoïque, la recristallisation n'est pas nécessaire.

En ce qui concerne l'obtention à partir de celui-ci de l'acide diméthylbutylbenzoïque, Baur dit brièvement que ce dernier se forme quand on chauffe le dérivé du furoxane soit avec des acides, soit avec des alcalis. Après quelques essais préliminaires je me suis arrêté aux conditions suivantes :

A 20 g. du dérivé du furoxane mentionné ci-dessus, placés dans un ballon en pyrex, on ajoute 100 cm³ de solution de soude caustique à 20 0/0. Cette solution est condensée lentement par ébullition, à petit feu sur une toile métallique. On cesse de chauffer quand il se forme une couche huileuse au-dessus de la solution d'alcali condensée. Après refroidissement, on ajoute une quantité suffisante d'eau, pour que tout se dissolve, en formant une solution limpide jaunâtre homogène.

Après acidification de la solution refroidie, avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, il se formait un dépôt blanc mi-solide qui lorsqu'on l'agitait, se solidifiait après quelque temps. Le liquide étant devenu limpide, le précipité était filtré et desséché. Celui-ci n'est pas de l'acide diméthyl-butyl-benzoïque pur, mais cet acide peut être facilement séparé par cristallisation dans le benzène.

Par refroidissement de la solution benzénique forte, on obtient lentement des prismes bien formés d'une combinaison de l'acide avec le benzène. Ces prismes étaient alors filtrés et lavés avec une petite quantité de benzène ; la solution mère benzénique condensée par distillation du benzène donnait de nouveau des cristaux, etc. Enfin, il restait un épais goudron limpide qui se transformait lentement en une masse mi-cristalline opaque (à ce qu'il paraît, celle-ci contient l'acide diméthyl-butyl-phénylglyoxalique).

La combinaison cristalline avec du benzène (17 g.) était tout à fait pure après une nouvelle recristallisation dans le benzène. Elle cristallise magnifiquement en prismes qui par cristallisation lente dans du benzène peuvent atteindre des dimensions assez considérables. Les cristaux s'effleurissent à l'air en perdant le benzène de cristallisation. A 80-100° la perte de benzène est très rapide.

1,0266 g. de subst. ont perdu au séchage	....	0,1649 g. d'on
trouvé 0/0 de benzène	....	16,06
$C^{13}H^{18}O^{2}$ + 1/2 $C^{6}H^{6}$ calc. —	....	13,98
+ $C^{6}H^{6}$ — —	....	27,46

L'acide pur cristallise magnifiquement en tablettes brillantes quand on le dissout à chaud dans l'acide acétique anhydre et on fait refroidir lentement la solution après y avoir ajouté un peu d'eau. Il fond à 168°, température indiquée par Baur.

Amide de l'acide diméthylbutylbenzoïque. — On mélangeait 14,3 g. d'acide fondant à 168° avec 15,5 g. de pentachlorure de phosphore (quantité théorique : 14,5 g.) dans un ballon de Wurtz. En agitant

le ballon, la réaction commençait par un dégagement d'aci de chlorhydrique ; on chauffe ensuite légèrement jusqu'à ce que le mélange ne fût pas devenu tout à fait liquide. Puis on distille l'oxychlorure de phosphore jusqu'à ce que dans le récipient de réception on en ait 5,5 cm^3 (quantité théorique 6,35 cm^3). Le liquide trouble un peu refroidi (en refroidissant plus fortement, le chlorure de l'acide diméthylbutylbenzoïque cristallise) était versé goutte à goutte dans 100 cm^3 d'ammoniaque fort refroidi par de l'eau glacée et agité continuellement. Il se formait une grande quantité de substance insoluble sous forme de grumeaux blancs.

L'amide brute ainsi obtenue était filtrée le lendemain, puis lavée avec de l'eau et séchée. On en a obtenu 8,3 g.

La solution ammoniacale acidifiée par l'acide chlorhydrique laissa séparer une poudre blanche constituée par l'acide diméthylbutylbenzoïque de départ presque pur (5,75 g.).

L'amide peut être purifiée par recristallisation dans l'alcool chaud. Après refroidissement des solutions alcooliques chaudes elle cristallise lentement sous forme de cristaux granuleux brillants fondant à 136°.

Analyse. — Subst., 0,1656 g. ; 10,2 cm^3 (22°, 748 mm.) — Trouvé : N 0/0, 7,02. — Calculé pour $C^{13}H^{17}ON$: N 0/0, 6,90.

On peut obtenir l'amide sous forme de grands cristaux très bien formés par évaporation lente des solutions benzéniques. Dans le benzène l'amide se dissout bien même à froid.

Les expériences de transformation de l'amide en amine contenant un atome de carbone en moins n'ont pas donné le résultat désiré. En exécutant des essais soit dans les conditions indiquées par Hoffmann, soit dans les conditions recommandées par Hoogeverf et Van Dorp, je recevais en partie l'amide non transformée et en partie l'acide de départ qui se forme par saponification de l'amide. Cependant en acidifiant la solution par de l'acide acétique une huile précipitait qui cristallisait ensuite ; mais les cristaux formés ne contenaient presque plus d'halogène et étaient constitués principalement par de l'acide diméthylbutylbenzoïque. Dans les conditions de Hoogeverf et van Dorp, la plus grande partie de l'amide ne se dissolvait pas et restait non changée. Je vais décrire l'expérience dans laquelle j'ai obtenu le *bromobutylxylène*.

On ajoutait à 6 g. d'amide 2 cm^3 de brome et ensuite 10 cm^3 de potasse caustique à 20 0/0. Après agitation on obtenait une solution trouble qui après repos laisse décanter au fond une huile jaunâtre. Cette huile était séparée et versée dans un petit ballon de Wurtz où se trouvait la poudre de chaux partiellement éteinte. En chauffant le mélange, il distille un liquide incolore, qui par refroidissement se solidifiait rapidement en donnant une masse cristalline (0,5 g.).

En recristallisant cette substance dans l'alcool, elle se séparait sous forme de grandes aiguilles soyeuses, fondant à 45°. Cette substance contenait du brome. En chauffant un échantillon mélangé avec du 2-bromo-1.3-diméthyl-5-butyl-benzène celui-ci fondait également à 45°.

La solution dans de l'alcali dilué séparait par acidification avec de l'acide acétique une huile qui, gardée pendant une nuit, était complètement cristallisée. Ces cristaux sont de l'acide diméthyl-butyl-benzoïque presque pur.

Transformation de la cétone en acéto-butyl-xylidine.

2 g. de cétone fondant à 48°, 5 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine sec et 6 cm³ d'alcool méthylique étaient chauffés pendant 5 heures dans un tube scellé à 160°. Le produit de la réaction présentait un mélange de solution brunie et de cristaux de chlorhydrate d'hydroxylamine qui n'avait pas réagi. En les traitant avec de l'eau, les cristaux se dissolvent et une couche d'une huile brune se sépare. Celle-ci fut reprise alors par de l'éther, la solution éthérée séchée par du sulfate de sodium, et l'éther chassé par distillation. Le résidu se présentait sous forme d'une huile épaisse brune; conservé pendant la nuit il n'avait pas cristallisé, mais il avait commencé à cristalliser vite après l'introduction dans celui-ci des traces de poudre d'acétobutylxylidine et le frottement avec une baguette de verre.

Le produit cristallisé était traité avec de l'éther de pétrole léger dans lequel les cristaux étaient restés presque insolubles, tandis que le goudron qui pénétrait ceux-ci s'y dissolvait. On le gardait ainsi deux jours et ensuite on décantait la solution dans l'éther de pétrole, en lavant encore deux fois les cristaux avec de petites quantités d'éther de pétrole. Après les cristaux étaient dissous dans l'alcool, la solution était diluée avec de l'eau jusqu'à l'apparition d'un trouble et laissée cristallisée. Les cristaux brillants déposés pendant la nuit étaient filtrés, lavés à l'éther de pétrole et séchés. Ils se présentaient en grosses paillettes fondant à 160°.

Etant donné que Baur attribue au dérivé acétylé du 2-amino-1.3-diméthyl-5-butylbenzène la température de fusion 81°, j'avais préparé de nouveau ce dérivé acétylé par acétylation de l'amine obtenue par réduction du 2-nitro-1.3-diméthyl-5-butyl-benzène (temp. de fusion 85°).

On ajoutait à 2,5 g. d'amine 2 cm³ d'anhydride acétique. Le mélange se chauffait. Après 10 minutes de chauffage sur le B.-M. bouillant, le mélange épais refroidi était versé dans une solution froide de soude. Les cristaux précipités étaient filtrés, lavés avec de l'eau et séchés. Par cristallisation dans l'alcool dilué comme cela était indiqué ci-dessus par le dérivé acétylé obtenu à partir de la cétone, on obtenait des paillettes brillantes fondant à 160°. Un échantillon mélangé de cristaux des deux origines avait la même température de fusion.

0,1350 g. de substance : N — 9,45 cm³ (21°, 754 mm.)
$C^{12}H^{19}N$ calc. 0/0 N........................ 7.91
trouvé 0/0 N........................ 8,04

On peut recristalliser également l'acétobutylxylidine en la dissolvant dans nne petite quantité de benzène et en diluant la solution par de l'éther de pétrole. L'aspect extérieur des cristaux obtenus

par cette voie ne diffère pas de celui des cristaux obtenus dans l'alcool dilué.

Etant donné que Baur obtenait sa substance fondant à 81°, en cristallisant dans l'alcool dilué, j'avais admis la possibilité qu'il avait obtenu une combinaison cristalline avec de l'eau ou de l'alcool. En cristallisant cependant à froid soit dans l'alcool absolu, soit dans l'alcool très dilué je n'obtenais que des cristaux fondant à 160°. Il ne reste qu'à supposer que Baur n'avait obtenu qu'une variété polymorphe instable (24).

Action de l'acide sulfurique sur la cétone et constitution de l'acide sulfonique obtenu par sulfonation du butylxylène.

Sulfonation du butylxylène. — Comme nous l'avons dit ci-dessus, la sulfonation du butylxylène peut être exécutée non seulement avec de l'acide sulfurique fumant, ainsi que le faisait Baur et plus tard Darzens et Rost, mais aussi avec de l'acide sulfurique à 93 0/0. La sulfonation ne doit pas se faire à température élevée parce que cela mène à des réactions secondaires.

On agitait 10 g. de butylxylène avec 30 cm^3 d'acide sulfurique à température ordinaire. Le mélange jaunissait légèrement et après quelque temps on obtenait une émulsion qui se séparait en couches assez lentement.

Le mélange était ultérieurement agité de temps en temps pendant deux heures, puis conservé jusqu'au jour suivant. On l'agitait alors encore pendant une demi-heure, puis le versait dans l'eau, où il était additionné à une solution concentrée de sulfate de sodium.

En laissant reposer le mélange, le sulfonate de sodium se sépare sous forme de très belles aiguilles blanches.

Après plusieurs heures le sel était filtré avec soin et lavé avec une petite quantité d'eau glacée et d'éther.

L'éther dissout un peu de substance jaunâtre et les cristaux du sel deviennent blancs comme la neige.

Le filtrat gardé a séparé encore un peu de sel sodique qui était filtré, lavé avec de l'éther, et ajouté à la masse principale. On a obtenu ainsi, après séchage à l'air, 11,67 g. de sulfonate, soit 78,5 0/0 environ de la quantité théorique.

Analyse. — 0,6072 g. de sel desséché ; SO^4Na^2, 0,1597 g. — Trouvé : Na 0/0, 8,52. — Calculé pour $C^{12}H^{17}SO^3Na$: Na 0/0, 8,71.

Le sel contient de l'eau de cristallisation.

Action de l'acide sulfurique sur la cétone. — On dissolvait 10 g. de cétone dans 30 cm^3 d'acide sulfurique à 93 0/0. On obtenait un liquide rouge sentant fortement l'acide acétique.

On le gardait jusqu'au jour suivant et ensuite le versait dans

(24) Il ne peut pas être question ici de coquille parce que la même température de fusion est indiquée par Nölting, un dirigeant du laboratoire où travaillait Baur, dans sa conférence sur la fabrication des muses, à la Société de Chimie Industrielle, en 1921, voir *Chimie et Industrie*, 1921, p. 719.

l'eau froide, en refroidissant le ballon par un courant d'eau On obtenait une solution limpide. sentant faiblement la cétone.

En ajoutant à cette solution une solution concentrée de sulfate de sodium, ce qui précipitait un sel sodique tout à fait identique par son aspect à celui obtenu dans l'essai de sulfonation du butylxylène. Après les opérations ultérieures, comme dans l'essai avec le butylxylène, on obtint, après séchage, 11,5 g. d'aiguilles plates blanches du sel sodique c'est-à-dire 88 0/0 environ de la quantité théorique.

Les deux échantillons de sel furent transformés en phénol de la façon suivante :

10 g. de sel sodique étaient chauffés avec précaution sur un réseau métallique dans un ballon pyrex avec 50 g. de potasse caustique. On agitait le ballon jusqu'à disparition des cristaux de sel et transformation du produit en bouillie semiliquide. Après refroidissement on ajoutait de l'eau au produit. Puis quand la potasse caustique y était dissoute, on acidifiait le produit par l'acide chlorhydrique jusqu'à l'apparition d'une forte odeur de gaz sulfureux et on le soumettait à la distillation à la vapeur d'eau. Il passait alors une huile aromatique qui par refroidissement cristallisait rapidement. La distillation était arrêtée quand commençait à passer seulement de l'eau trouble.

Après refroidissement le liquide trouble en repos devenait limpide et la masse trouble se transformait dans une petite quantité de cristaux. Alors on séparait la substance solide du liquide par filtration, on la lavait avec de l'eau et on la séchait sur du papier filtre.

La substance solide qui passe avec la vapeur est du phénol pas encore tout à fait pur, parce qu'il fondait entre 70-75°. Après une seule cristallisation dans l'éther de pétrole, il fondait à 79-81° et seulement après la troisième cristallisation il fondait nettement à 84°.

Le phénol est facilement soluble dans tous les solvants organiques ordinaires. Les solutions alcooliques du phénol additionnées d'une petite quantité d'eau donnent lieu à la formation d'une huile non cristallisable ; c'est seulement après une forte dilution avec de l'eau que le phénol se sépare en cristaux. Il est assez soluble à la température ordinaire dans l'éther de pétrole, beaucoup moins aux températures plus basses ; dans l'éther de pétrole chaud il est assez soluble, ce qui permet de le recristalliser dans le solvant En gardant de telles solutions à température ordinaire, le phénol cristallise lentement en beaux longs prismes incolores. Il possède une assez forte odeur caractéristique. Il se dissout facilement dans les alcalis caustiques.

Préparation du phénol à partir de la butylxylidine (2-amino-1.3-diméthyl-5-butyl-benzène). — On ajoute à 2,7 g. d'amine une solution de 7,5 g. d'acide sulfurique dans 50 cm^3 d'eau. Il précipite beaucoup de sulfate difficilement soluble. Ensuite à la solution refroidie par de la glace, on ajoute peu à peu une solution de 1,3 g. de nitrite de sodium. Quand tout était dissous on ajoutait à la solution un peu d'urée.

La solution filtrée était chauffée jusqu'à l'ébullition. Il se déga-

geait de l'azote et il se séparait une huile qui cristallisait par refroidissement.

La distillation à la vapeur du produit de la réaction montrait les mêmes phénomènes que la distillation du produit obtenu à partir de l'acide sulfonique avec l'unique différence que la substance qui passait avait une légère couleur orangée. Cependant le produit obtenu par cette voie se purifiait très bien déjà par une seule cristallisation dans l'éther de pétrole. Les prismes obtenus, filtrés et lavés par une petite quantité d'éther de pétrole refroidi avec de la glace, étaient complètement incolores et fondaient nettement à 84°. Leur aspect extérieur et leur odeur étaient tout à fait identiques à ceux du phénol obtenu à partir de l'acide sulfonique. Un échantillon mélangé des deux phénols fondait aussi nettement à 84°.

Dinitrobutylxylénol et son éther méthylique.

Préparation du 2-amino-1.3-diméthyl-5-butyl-benzène. — Ce composé fut obtenu par Baur (25), par réduction du trinitrobutylxylène avec du sulfure d'ammonium en solution alcoolique. A ce qu'il paraît il se prépare beaucoup mieux par réduction avec du sulfure acide de sodium.

On dissolvait 100 g. de trinitrobutylxylène dans de l'alcool à chaud, et à la solution portée à l'ébullition, on ajoutait par petites portions une solution de 120 g. de sulfure de sodium cristallisée ($SNa^2.9H^2O$) dans une petite quantité d'eau bouillante, à laquelle on avait additionné en refroidissant bien 24,5 g. d'acide sulfurique à 93 0/0.

On faisait bouillir le mélange pendant 8 heures à l'aide d'un réfrigérant à reflux après quoi la plus grande partie de l'alcool était distillée sur un bain-marie. Le restant était dilué avec de l'eau. Les cristaux déposés après plusieurs heures de repos étaient filtrés, lavés avec de l'eau et séchés. On a obtenu 86,6 g. de produit brut, constitué par de la dinitroamine avec un peu de trinitrobutylxylène non changé.

Baur purifiait la dinitroamine brute en la dissolvant dans du toluène chaud, puis précipitant son chlorhydrate au moyen d'un courant sec d'acide chlorhydrique et en décomposant ce chlorhydrate avec de l'eau. Cette opération a dû être exécutée plusieurs fois.

La manière suivante est plus commode. Le produit brut était trituré et traité à froid avec de l'acide sulfurique conc. Après plusieurs heures de repos on filtrait la solution d'amine à travers un filtre en asbeste. En versant la solution dans l'eau, la dinitroamine précipite sous forme d'une poudre cristalline. En la faisant cristalliser dans l'alcool chaud elle précipite eu grands agrégats cristallins longs, représentant des concrétions de longs prismes jaunes. Sous cette forme elle est déjà tout à fait pure et fond à 186°

En concentrant l'eau mère, on peut obtenir encore une certaine

(25) BAUR, *D. ch. G.*, t. 33, p. 2563. Voir aussi D. R. P. 90.291, *C. R.*, t. 2, p. 1232.

quantité de dinitroamine pure. On a obtenu en tout 81 g., c'est-à-dire 90 0/0 de la théorie.

Préparation du dinitrobutylxylénol. — On dissolvait 10 g. de dinitroamine dans 50 g. d'acide sulfurique concentré. A la solution refroidie avec de l'eau glacée, on ajoutait par petites portions et en agitant 3,5 de poudre sèche de nitrite de sodium.

Après 2 heures le mélange était versé sur de la glace et gardé. Le lendemain le mélange qui avait séparé une quantité assez considérable de produit cristallin fut porté à l'ébullition. L'azote se dégageant, il se formait une huile qui se solidifiait ensuite en une masse cristalline rouge.

Elle fut filtrée, triturée en poudre, de nouveau filtrée, lavée avec de l'eau et séchée (10,05 g.). Pour le séparer de l'amine et d'autres impuretés, le phénol brut était dissous dans de la soude caustique et de la solution claire refiltrée, on séparait de nouveau le dinitrophénol par addition d'acide chlorhydrique.

La poudre de dinitrophénol qui s'est séparée était recristallisée dans de l'alcool chaud en y ajoutant une petite quantiié de charbon animal. Il se sépare alors sous forme de cristaux prismatiques, couleur orange clair, fondant à 192°,

Analyse. — Subst., 0,0980 g., N^2, 8,85 cm^3 (18°, 759 mm). — Trouvé : 10,60. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O^5N^2$: N 0/0, 10,45.

Le dinitrophénol se dissout facilement dans les alcalis caustiques et dans la baryte caustique. Il est intéressant que les phénolates de sodium, potassium et baryum soient très solubles dans l'éther et puissent étre facilement extraits des solutions aqueuses par l'éther. Un excès d'alcali salifie facilement dans les solutions aqueuses les phénolates cristallins.

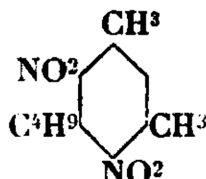
Ether méthylique du dinitrophénol. — 9 g. de dinitrophénol étaient dissous dans une solution de soude cautique à 20 0/0. On y joutait 17 g. de diméthylsulfate. En l'agitant, le mélange se chauffait assez fortement et il précipitait un goudron épais. Le mélange était chauffé presque jusqu'à ébullition en l'agitant, et on y ajoutait une solution de soude afin que la réaction restât alcaline. Le goudron commençait à se solidifier progressivement et après quelque temps il a pu être trituré à l'aide d'une baguette de verre en petits grumeaux solides. Après refroidissement ils étaient filtrés et lavés avec de l'eau. La solution alcaline ne séparait pas de précipité par acidification.

Le produit filtré n'était pas de l'éther pur. Recristallisé deux fois dans de petites quantités d'alcool chaud, il fondait encore dans de larges limites (115-130°).

Après la troisième cristallisation dans une grande quantité d'alcool chaud, il se séparait sous forme de petites aiguilles orange jaune fondant à 137°.

Analyse.. — Subst., 0,1485 g. N 12 cm^3, (18°, 759 mm.). — Calculé pour $C^{13}H^{18}O^5N^2$: N 0/0 7,93. — Trouvé : 10,17.

4.6-Dinitro-1.3-diméthyl-5-butyl-benzène :



Ce composé dinitré fut obtenu par réduction avec de l'alcool de la dinitroamine diazotée fondant à 186° (voir ci-dessus). La réaction de diazotation et de réduction avec de l'alcool était conduite, en observant strictement les conditions indiquées par Baur (26).

Mais vu qu'on obtient un mélange de dinitrobutylxylène et de dinitrobutylxylénol ci-dessus décrit, on a procédé pour les séparer de la manière suivante : le produit de réaction insoluble dans l'eau était traité par une solution de soude caustique et extrait avec de l'éther. La solution éthérée, qui contenait soit le dinitrobutylxylèhe, soit le sel sodique du dinitrophénol, était séparée de la solution aqueuse : l'éther était distillé ; au résidu on ajoutait un peu de solution de soude caustique et on le soumettait à la distillation à la vapeur d'eau. Il passait alors très lentement avec la vapeur le dinitrobutylxylénol, et la solution alcaline de dinitrophénol restait dans le ballon de distillation.

Après repos pendant 24 heures, le distillat était filtré, et les cristaux filtrés séchés. On en a obtenu 5,3 g. de dinitrobutylxylène brut en partant de 20 g. de dinitramine. Le produit obtenu était légèrement orangé et fondait à 75-80°.

Après une cristallisation dans l'éther de pétrole chaud avec addition de charbon animal il était presque incolore et fondait nettement à 84°. Par cristallisation lente dans l'éther de pétrole il se séparait sous forme de grosses lamelles brillantes avec les angles tronqués. Il est assez soluble dans l'éther de pétrole à température ordinaire. Il a une odeur différente de celle du trinitroxylène.

La solution alcaline restée dans le ballon de distillation était filtrée encore chaude dans une petite quantité de goudron brun dur. En l'acidifiant, elle séparait des cristaux de dinitrobutylxylénol, qui étaient filtrés, lavés avec de l'eau et séchés. On en a obtenu de ce produit 12,2 g. Après une seule cristallisation dans l'alcool chaud, on a obtenu des prismes orange clair de dinitrobutylxylénol pur fondant à 192°.

N° 148. — Recherches expérimentales sur la perméabilité du palladium à l'hydrogène; par Victor LOMBARD et Charles EICHNER.

(30.7.1932.)

I. — *Introduction.*

La perméabilité du palladium à l'hydrogène est connue. Elle a été étudiée d'abord par Graham (1866 et 1869), puis par Ramsay (1894), Winkelmann (1901), Schmidt (1904) et Holt (1914).

(26) BAUR, *D. ch. G.*, t. 31, p. 2566.

Nous exposons ci-après les travaux de ces auteurs.

Graham (1) a utilisé pour ses essais un tube de palladium de 115 mm. de longueur, 12 mm. de diamètre et 1 mm. d'épaisseur, dont une des extrémités était fermée par une plaque épaisse de platine et dont l'autre était reliée à une pompe de Springel Ce tube était maintenu suivant l'axe d'un cylindre en porcelaine dans lequel circulait de l'hydrogène sous la pression atmosphérique. GRAHAM ne constata pas de diffusion à la température ordinaire, ni à 100°C. Mais la température ayant été élevée graduellement à 240°C au moyen d'un bain d'huile, l'hydrogène commença à traverser le tube avec une vitesse qui augmentait avec la température. A 265°C, la quantité d'hydrogène qui traversait le palladium était de 8,67 cm^3 en 5 minutes ce qui correspond à une vitesse de diffusion de 327 cm^3 par mètre carré et par minute. La température ayant été portée au voisinage du rouge puis au rouge vif, « très peu au-dessous du point de fusion de l'or », Graham trouva les valeurs suivantes de la diffusion (rapportées à l'épaisseur 1 mm.) :

Voisinage du rouge	423 cm^3	par minute et par mètre carré
Rouge vif	3.992 cm^3	— —

Enfin avec du gaz de houille comme atmosphère externe, Graham constata que le palladium permet d'en retirer de l'hydrogène exempt de toute trace de carbone (57 cm^3 par m^2 et par minute à 270°C).

RAMSAY (2) a fait diffuser de l'hydrogène à travers du palladium dans des atmosphères de gaz à pouvoirs diffusants pratiquement nuls : azote, gaz carbonique, oxyde de carbone, cyanogène. Dans son appareil la paroi diffusante était un disque mince de palladium brasé à l'extrémité d'un tube épais en platine. Le bout ouvert de ce dernier était soudé sur une canalisation de verre dont on pouvait faire varier la capacité par déplacement de mercure.

Le gaz « inerte » était à l'intérieur du tube platine-palladium, dont l'extérieur était au contact d'une atmosphère d'hydrogène soit pur, soit mélangé d'azote (pression gazeuse totale sur chaque face de la paroi diffusante : 760 mm. Hg).

Le chauffage était assuré par une circulation de vapeurs de différents liquides à l'ébullition dans une jaquette entourant le tube palladium-platine.

Ramsay constata que l'hydrogène passait de l'extérieur du tube à l'intérieur à travers la plaque de palladium, mais que la diffusion ne se poursuivait pas jusqu'à l'égalisation de pressions partielles de ce gaz sur les deux faces de la membrane. A l'équilibre, la valeur du rapport des pressions partielles interne et externe de l'hydrogène était indépendante de la température; par contre il augmentait quand ce gaz était mélangé d'azote sur la paroi externe de la lame « de palladium » et variait avec la nature du gaz dans lequel l'hydrogène diffusait.

(1) GRAHAM, *Phil. Mag.*, 1866 (4), t. 32 p. 503 ; *Chem. News*, 1869, t. 19, p. 478 ; *C. R.*, 1869, t. 68, p. 101 ; *Pogg. Ann.*, 1869, p. 317.
(2) RAMSAY, *Phil. Mag.*, 1894, t. 38, p. 200.

Voici les valeurs de ce rapport trouvées par l'auteur :

Azote à l'intérieur du tube à	280°.....	0,9053 (H à 100 0/0 à l'extérieur du tube).
— — —	335°.....	0,8984 (H — —).
—	335°.....	0,9362 (H mélange à 50 0/0 N à l'extérieur du tube).
	335°.....	0,9344 (H mélange à 25 0/0 N —)
CO^2 —	280°.....	0,962 (H à 100 0/0 à l'extérieur du tube).
CO —	280°.....	0,9545 (H — —).
CN — —	280°.....	0,9693 (H — —).

Winkelmann (3) pour ses recherches a utilisé un mode opératoire sommaire. Son appareil était formé d'une tube de verre gradué, coudé, dont une extrémité ouverte plongeait dans du mercure et dont l'autre était soudée à un tube de palladium (longueur : 8 cm ; diamètre externe : 0 cm. 15 ; épaisseur non indiquée).

Au début d'une expérience l'appareil était rempli d'hydrogène sous la pression atmosphérique. Le tube de palladium, chauffé dans la flamme d'un bec Bunsen, laissait diffuser l'hydrogène à l'extérieur. Winkelmann notait le temps mis par le mercure pour s'élever de cinq divisions dans le tube gradué vertical. Des nombres trouvés, il a conclu que la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers le palladium est proportionnelle, non pas à la pression du gaz, mais à une puissance de cette pression voisine de 0,71.

Schmidt (4) a utilisé un dispositif encore très simple, supérieur toutefois à celui de Winkelmann. Son appareil comprenait :

a) un tube vertical calibré divisé en parties d'égale capacité (0,4005 cm³) par des traits distants de 1 cm et dont l'extrémité inférieure était reliée, par un tube de caoutchouc, à un réservoir à mercure mobile ;

b) un tube horizontal soudé vers son milieu à l'extrémité supérieure du précédent et portant à un de ses bouts un tube de palladium et à l'autre deux robinets permettant de faire le vide à l'intérieur de l'appareil et d'y introduire de l'hydrogène.

Le tube de palladium était logé dans un four électrique à l'intérieur d'un tube en verre où circulait un courant d'hydrogène sous la pression atmosphérique. Un couple thermo-électrique indiquait la température du four.

Schmidt a fait des mesures entre 140° et 300°C avec des différences de pressions d'hydrogène de 150 à 300 mm. Hg entre l'extérieur et l'intérieur du tube de palladium. Il déterminait le temps mis par 0,4005 cm³ de gaz pour pénétrer dans l'appareil. De ses résultats il a conclu que la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers le palladium est sensiblement une fonction quadratique de la température et qu'elle est proportionnelle à la différence des pressions sur les deux faces de la paroi, contrairement à ce qu'avait trouvé Winkelmann.

La conclusion de Schmidt sur l'influence de la pression a été discutée par Richardson (5). Ce dernier a montré que les résultats numériques de Schmidt prouvent aussi bien la proportionnalité à

(3) Winkelmann, *Ann. Physik.*, 1901, t. 6, p. 104.
(4) Schmidt, *Ann. Physik.* (4), 1904, t. 13, p. 747.
(5) Richardson, *Proc. Phil. Soc. Camb.*, 1906, t. 13, p. 27.

la différence des racines carrées des pressions, que la proportionnalité à la différence des pressions, étant données les faibles limites entre lesquelles l'auteur avait fait varier la pression et la précision insuffisante de ses mesures.

Holt (6) reprit, douze ans plus tard, l'étude de Schmidt sur l'influence de la pression, en perfectionnant le mode opératoire. Il donna à sa membrane de palladium la forme d'un tube fermé à une de ses extrémités (4 cm. de longueur; 0,5 cm. de diamètre et 0,3 mm. d'épaisseur) Ce tube formait cloison entre deux chambres munies de manomètres à mercure. Le chauffage du tube diffusant était assuré par le rayonnement d'un filament hélicoïdal le contournant à faible distance et parcouru par un courant électrique. La température était indiquée par un thermomètre à azote dont le réservoir était logé à l'intérieur du tube diffusant L'extérieur du tube de palladium était environné d'une atmosphère d'hydrogène. Holt déterminait le temps correspondant à une augmentation de pression de 1 mm. Hg à l'intérieur du tube.

Il a fait des déterminations entre 70° et 250°C en faisant varier la pression entre 717 et 17 mm. de mercure.

De ses résultats, il a conclu, d'une part, que la diffusion est « proportionnelle à la pression et non à la racine carrée de la pression, ni à une autre puissance de la pression », et, d'autre part, que, le palladium doit subir un changement d'état allotropique pour certaines valeurs de la pression et de la température.

Dans un mémoire antérieur publié en collaboration avec Edgar et Firth (7), Holt avait signalé que le palladium ne reprend pas à une même température le même pouvoir diffusant.

***

A la lecture de l'exposé précédent on se rend compte que l'étude de la perméabilité du palladium à l'hydrogène, contrairement à ce que l'on croit généralement, n'a été qu'ébauchée par les différents auteurs qui s'en sont occupés. Comme données numériques on ne trouve dans les différents mémoires que les trois valeurs indiquées par Graham en 1866 et 1869. En ce qui concerne l'influence de la pression les conclusions sont discordantes. Quant à l'influence de la température elle n'a pratiquement pas été étudiée, etc...

La constatation de ces faits et de l'imperfection des appareillages et des modes opératoires des différents auteurs nous a décidés à entreprendre une étude systématique aussi complète que possible du phénomène.

Dès le début nous nous sommes proposés de faire des recherches avec de nombreuses parois de palladium de surfaces connues, d'épaisseurs bien déterminées et uniformes, entre de larges limites de température, cette dernière étant bien déterminée et ne variant pas d'un point à un autre de nos parois diffusantes, etc., toutes conditions impossibles à remplir avec les dispositifs expérimentaux et les modes opératoires des auteurs précédents.

(6) Holt, *Roy. Soc. London*. A. 1914, t. **91**, p. 148.
(7) Holt, Edgar et Firth, *Z. phys. Chem.*, 1913, p. 513.

II. — *Premières recherches.*

A. — Dispositif expérimental.

Pour nos premiers essais, qui n'étaient dans notre esprit que des essais d'orientation, nous avons utilisé le dispositif employé par l'un de nous (8) pour l étude de la diffusion de l'hydrogène à travers le nickel, le fer et le platine.

A. — *Les parois diffusantes ont la forme de disques* (17 mm. de diamètre). On les découpe dans des lames de métal amenées par laminage à l'épaisseur désirée.

Au montage un de ces disques est placé, entre deux rondelles de cuivre rouge de 10 mm. de diamètre intérieur, dans le logement qui lui est réservé dans l'appareil « porte-lames » représenté sur la *figure* 1.

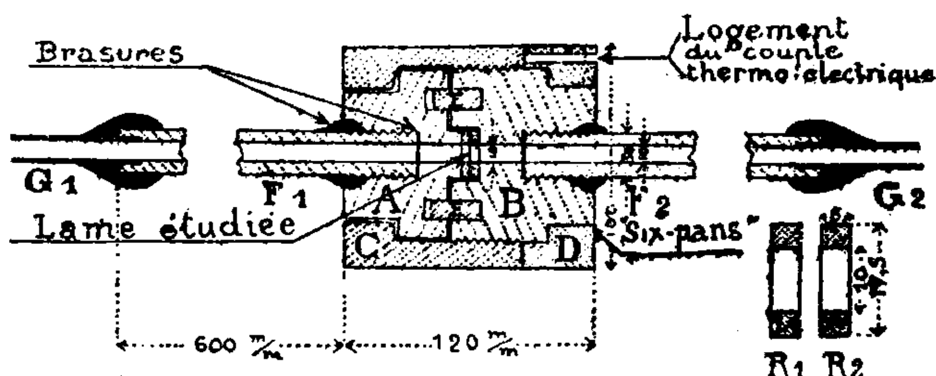


Fig. 1.

B. — Le « *porte-lames* » est en acier doux. Il comprend essentiellement :

1° les deux blocs A et B alésés à 10 mm., prolongés chacun par un tube à paroi épaisse;

2° l'écrou de serrage C qui permet, par rapprochement des blocs A et B, de serrer fortement entre les deux rondelles de cuivre le disque diffusant, de telle façon que ce dernier forme à froid une cloison étanche aux gaz entre les deux compartiments du porte-lames;

3° la rondelle D destinée à uniformiser la température de part et d'autres de la paroi diffusante en assurant la symétrie de la partie centrale de l'appareil, laquelle occupe dans l'appareil d'ensemble (*fig.* 2) tout l'intérieur d'un four électrique Φ.

C. — Dans l'*appareil d'ensemble* (*fig.* 2), le *compartiment de gauche* du « porte-lames » communique avec le réservoir R de 40 l. environ dans lequel on emmagasine l'hydrogène dont les manomètres h_1 et h_4 indiquent la pression.

(8) V. Lombard, *J. Chim. Phys.*, 1928, t. 25, p. 502.

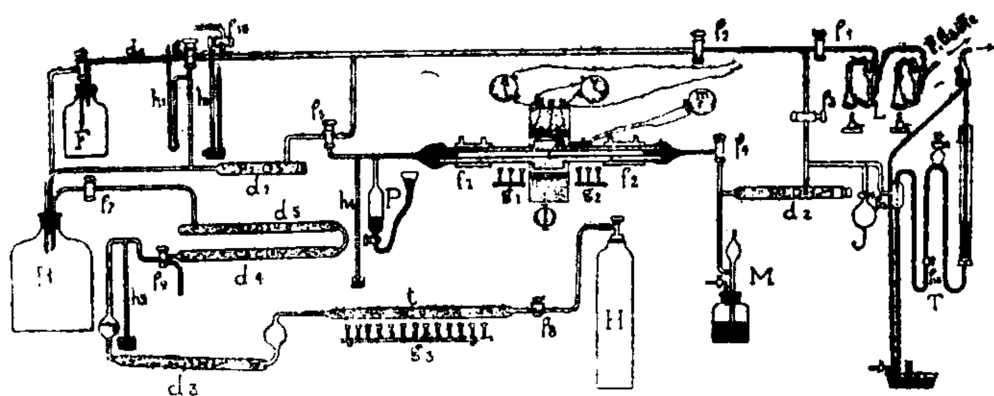


Fig. 2.

Le dispositif P, pour les mesures au-dessous de la pression atmosphérique, permet par déplacement du mercure de faire varier légèrement la pression de l'hydrogène dans les deux sens et de l'amener par conséquent à la valeur que l'on désire. On verra plus loin que nous nous en sommes servis aussi pour renouveler l'atmosphère d'hydrogène au contact de la paroi diffusante lors de nos recherches sur l'influence de la pression. (Essais avec la lame de 0,314).

Le compartiment de droite du « porte-lames » communique avec une trompe à chute de mercure T et une jauge de Mac-Leod M dont on peut l'isoler au moyen du robinet ρ_4.

Les différentes canalisations représentées sur la figure permettent de faire communiquer de diverses façons les différentes parties de l'appareil dans lesquelles on peut faire rapidement un vide poussé au moyen des trompes Langmuir L.

La température est déterminée à l'aide d'un couple Pt-PtRh, dont la soudure est logée au fond d'une cavité de la rondelle D (deux séries de mesures comparatives avec deux couples avaient fait connaître les écarts entre la température de la paroi diffusante et celle du fond de la cavité).

Le tube à cuivre *t*, le laveur horizontal à acide sulfurique d_3, les tubes à chlorure de calcium et anhydride phosphorique d_4 et d_5 servent à la purification de l'hydrogène qui provient du cylindre H.

Quant au tube d_1 à anhydride phosphorique, il est destiné à absorber l'humidité introduite dans les parties attenantes de l'appareil au moment de la mise en place du « porte-lames » en particulier par la confection des soudures.

Les manomètres h_2 et h_3 servent à l'exécution des différentes manœuvres de vide et de remplissage.

Surface utile de la paroi diffusante. — Par suite du serrage le diamètre intérieur des rondelles de cuivre est ramené de 10 à 9,97 mm. La surface utile de la paroi diffusante est donc celle d'un cercle de 9,97 mm. de diamètre.

B. — Technique opératoire.

Les mesures de diffusion sont faites en déterminant, au moyen de la jauge de Mac-Leod, l'augmentation de pression *dp* pendant

un temps t dans la chambre de diffusion (espace délimité par la paroi diffusante, la jauge M, la trompe T et les robinets ρ_3 et ρ_4).

Le volume du gaz x diffusé sous la pression 760 mm. à la température du moment est donné par l'expression :

$$x = \frac{V}{t} \cdot \frac{dp}{760}$$

où V représentant le volume de la chambre de diffusion.

En ordre de marche on maintient constamment le vide dans la « chambre de diffusion » à travers ρ_3 et ρ_1 : on ne ferme ρ_3 que juste pendant la durée des mesures.

Le volume V, pouvant varier d'un montage à l'autre, doit être déterminé à chaque mise en place du « porte-lames » : pour cela on fait détendre dans la « chambre de diffusion » vide de gaz l'air dont on a antérieurement rempli le ballon jaugeur J à la température ambiante sous la pression atmosphérique H du moment :

$$V = \frac{H - n}{n} \cdot v$$

n = pression dans la « chambre de diffusion » après détente;
v = volume de J.

Note. — Dans les cas de très faibles valeurs du pouvoir diffusant on peut faire aussi des mesures en recueillant du gaz à la trompe à chute T. Mais par suite du débit insuffisant de cette dernière, nous avons renoncé à utiliser ce mode opératoire pour notre étude avec le palladium. La trompe à chute T n'en a pas moins une grande utilité, car elle permet de recueillir du gaz diffusé et de l'identifier.

C. — Essais avec une lame de 0,314 mm.

Avec le dispositif et suivant le mode opératoire que nous venons de décrire, nous avons fait des *mesures de diffusion dans le vide* avec une lame de palladium de 0,314 mm. d'épaisseur :

1° au voisinage de la pression atmosphérique entre 196° et 600° C ;
2° à température constante (372° C) avec des pressions dans la « chambre à gaz » comprises entre 753 mm. et 40 mm. de mercure.

Comme gaz nous avons utilisé presque uniquement de l'hydrogène électrolytique ordinaire du commerce non purifié contenant par conséquent de 1 à 2 p. 100 d'oxygène. Nous avons fait toutefois quelques mesures avec de l'hydrogène de même origine purifié sur du cuivre au rouge sombre et desséché.

Des mesures « à blanc » après chaque mesure proprement dite faites en maintenant le vide sur la face de la lame de palladium du côté du réservoir R et une mesure avec de l'azote au contact de la même face nous ont montré que les nombres trouvés représentaient à très peu près les vraies valeurs de la diffusiou dans les conditions du moment des mesures.

a) *Influence de la température.* — Pour étudier l'influence de la température, nous avons d'abord porté notre lame vers 270° C

l'appareil étant rempli d'hydrogène, puis nous avons fait le vide dans la « chambre de diffusion ». La série des mesures a duré quinze jours.

Nous avons fait varier la température tantôt par valeurs croissantes, tantôt par valeurs décroissantes, comme on le verra en examinant le tableau 1 où nos résultats numériques sont classés dans l'ordre où ils ont été obtenus.

Ces derniers sont exprimés en centimètres-cubes de gaz (mesurés à 0° sous 760 mm. de mercure) qui dans les conditions du moment des mesures auraient traversé en une heure une surface de 1 centimètre carré de notre lame.

Tableau I.

Numéros des mesures	Jours	Nature de l'hydrogène	Températures Degré C.	Débits cm³-h.-cm²
1	2e	H non purifié	270	1,4
2	3	—	278	3,15
3	3	—	356	27,6
4	4	—	318	24,5
5	5	—	292	19,0
6	6	—	274	6,3
7	6	—	234	4,55
8	7	—	400	46,2
9	7	—	390	48,2
10	7	—	356	43,1
11	7	—	408	59,3
12	8		440	68,0
13	8	—	500	107,8
14	8		536	128,6
15	8	—	582	138,0
16	8	—	604	140,0
17	8		580	129,2
18	8	—	530	115,0
19	9	—	372	48,6
20	10	—	372	40,4
21	12	H purifié et desséché	372	52,6
22	13	—	358	43,8
23	13	—	356	38,0
24	13	—	356	24,3
25	14	—	260	7,8
26	14		220	5,9
27	14	—	192	3,06

Note. — On a fait les mesures à pression variable, dont il sera question plus loin, entre les mesures 20 et 21 et la mesure avec de l'azote dont on a parlé précédemment entre les mesures 23 et 24.

Nos résultats ont été représentés graphiquement sur la *figure* 3. On voit que la valeur de la diffusion, très faible au début, a rapidement augmenté au delà de 350-400° C. On voit aussi que des points représentatifs correspondant à des températures voisines ont des ordonnées notablement différentes (voir alinéa 1 ci-après). En conséquence la courbe tracée sur la figure indique l'allure du phénomène, mais ne le représente pas d'une façon satisfaisante.

b) *Constatations diverses.* — Après examen comparatif des résultats numériques du tableau I et des circonstances expérimentales des différentes mesures, nous avons pensé pouvoir formuler ce qui suit :

1° L'état de régime vers 270° C (première température atteinte) est long à s'établir : les points 1 et 2 correspondant à des mesures

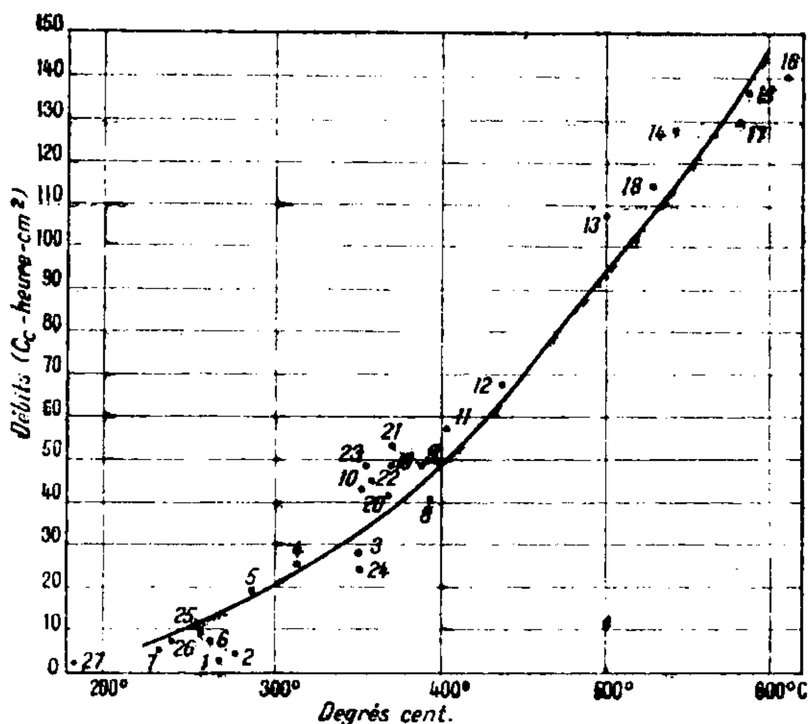


Fig. 3.

faites les 2e et 3e jours sont très au-dessous des autres. Par contre il doit s'établir assez rapidement au-dessus de 400° C;

2° Le chauffage de la lame à température élevée en présence d'hydrogène semble être un traitement préalable susceptible de favoriser l'établissement de l'état de régime aux basses températures. (Voir les points 4 et 5 dont les températures correspondantes ont été atteintes par valeurs décroissantes à partir de 3h0° C);

3° Le pouvoir diffusant du palladium doit être susceptible d'altération dans certaines circonstances que l'on serait tenté de considérer à priori comme sans action : l'introduction d'azote dans la chambre à gaz après la 23e mesure, pour vérification de l'étanchéité de la « chambre à gaz », a été suivie d'une diminution considérable du débit;

4° La dispersion des points représentatifs de part et d'autre de la courbe tracée sur la figure, dispersion que ne sauraient justifier les erreurs expérimentales possibles, indique que bon nombre de mesures, sinon toutes, n'ont pas été faites dans des conditions de « diffusion optimum » et qu'il y a nécessité à préciser ces dernières si on veut faire des mesures bien comparables. (Voir en particulier les points 19, 20 et 21 qui correspondent tous trois à la température de 372° C).

c) *Influence de la pression.* — Nous avons fait des mesures en faisant varier la pression par valeurs décroissantes de 752 mm. à 10 mm. de mercure. Pour déterminer la valeur de la pression nous pointions l'axe d'une lunette oathétométrique successivement sur le ménisque du mercure du tube manométrique h_1 et sur celui d'un tube barométrique placé à côté du précédent et non représenté sur la *fig.* 2.

Immédiatement avant chaque mesure nous brassions l'hydrogène dans la « chambre à gaz » en faisant monter et descendre plusieurs fois de suite le mercure, dans P (*fig.* 2), de façon à renouveler l'atmosphère au contact de la paroi diffusante.

Nous avons obtenu les résultats contenus dans le tableau II :

TABLEAU II.

Température : 372° C.

Pression (en mm.Hg)	Débits (cm^3-h.-cm^2)	Pression (en mm.Hg)	Débits (cm^3-h.-cm^2)
753	40,4	253	17,2
653	36,3	153	11,8
550	32,7	90	7,45
453	27,6	40	3,55
353	22,1		

La représentation graphique de ces résultats donne des points qui déterminent parfaitement une courbe $d = f(p)$ de la forme : $d = Kp^{\alpha}$, α étant plus petit que 1.

D'autre part la représentation graphique des logarithmes des débits en fonction de ceux des pressions donne une droite de pente très voisine de 0,8.

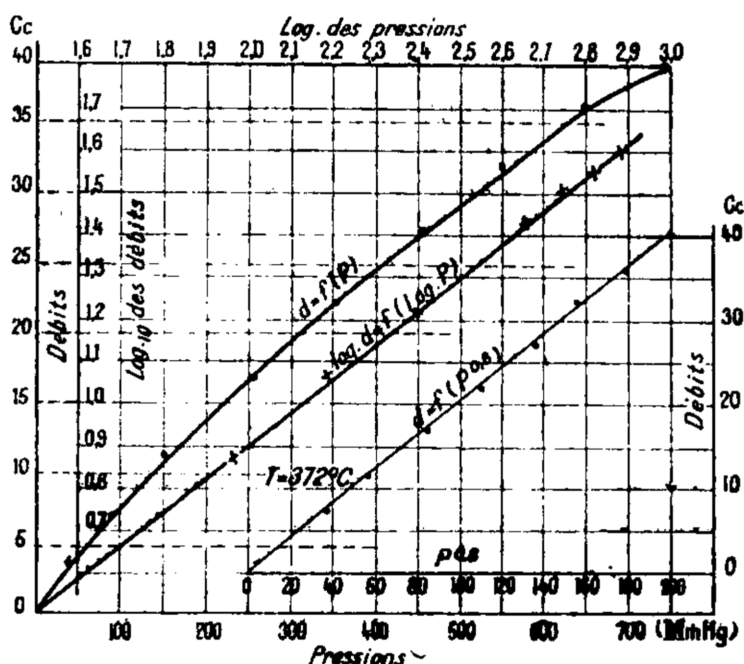


Fig. 4.

Par conséquent dans nos essais, la diffusion a varié proportionnellement à la puissance 0,8 de la pression : $d = Kp^{0,8}$ ce que confirme d'ailleurs bien la représentation, à l'aide de nos résultats, des valeurs du débit en fonction de la puissance 0,8 de la pression (droite passant par l'origine).

Voir sur la figure 4 les courbes $d = f(p)$; $\log d = f(\log p)$; et $d = f(p^{0,8})$.

III. — *Autres recherches.*

On a vu que les points représentatifs des résultats de nos mesures avec notre lame de 0,314 mm. entre 192° et 600° C. sous une pression de passage de l'hydrogène égale à la pression atmosphérique, tout en indiquant l'allure de la variation de la diffusion en fonction de la température, ne se répartissent pas d'une façon satisfaisante le long d'une courbe, ce dont nous avons conclu la nécessité de rechercher des conditions de meilleure diffusion.

On a vu aussi que les points représentatifs des résultats de nos déterminations à pression variable déterminent parfaitement une courbe de la forme $d = \mathrm{K}\,p^{0,8}$, chacune des mesures correspondantes ayant été précédée d'un brassage du gaz dans le « porte-lames » par des déplacements du mercure dans le régulateur de pression P (*fig.* 2).

Le rapprochement de ces faits nous a suggéré l'idée de faire des déterminations de diffusion en entretenant dans la « chambre à gaz » un courant d'hydrogène pendant la durée des mesures.

Pour réaliser cette idée nous avons muni le tube de gauche du porte-lames d'un dispositif en quartz représenté sur la *figure* 5.

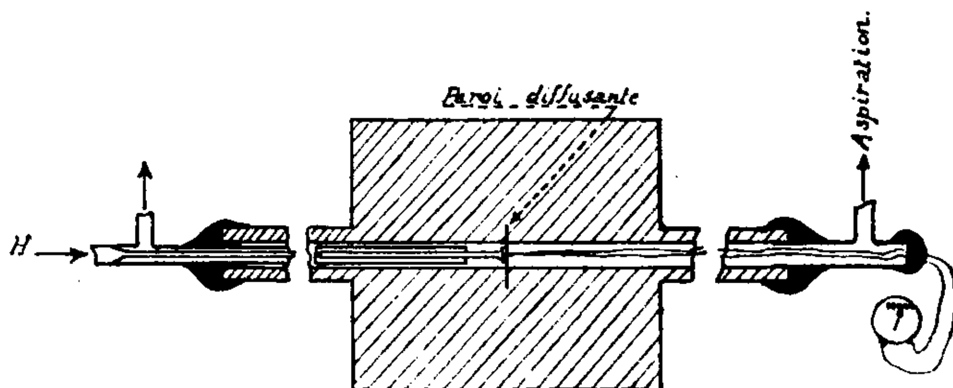


Fig. 5.

L'hydrogène est amené par le tube semi-capillaire central au voisinage immédiat de la paroi diffusante. La partie non diffusée sort du « porte-lames » par la tubulure latérale et s'échappe à l'extérieur par le tube manométrique h_2 (*fig.* 2).

Par la même occasion pour déterminer aussi rigoureusement que possible la température de la lame de palladium nous nous sommes arrangés de manière à maintenir à son contact (côté chambre de diffusion) la soudure d'un couple Pt Pt Rh.

Nous rendons compte ci-après d'essais faits dans ces conditions avec des lames de 0,199; 0,105 et 0,051 mm. d'épaisseur et de l'hydrogène purifié et desséché.

1. *Lame de 0,199 mm.*

1. Particularités expérimentales. — Lors de nos essais avec la présente lame, nous faisions passer un courant d'hydrogène dans la

chambre à gaz pendant tout le jour, mais nous l'arrêtions chaque soir par mesure de prudence, le tube à cuivre *t* utilisé pour la purification de l'hydrogène étant chauffé sur une grille à gaz g_3 (*fig.* 2).

2. Essais effectués et résultats. — Nous avons fait des mesures de diffusion dans le vide, sous une pression de passage voisine de 760 mm. de mercure, entre 275° et 593° C.

Pour faciliter l'interprétation de nos résultats nous indiquons ci-après les fluctuations de la température pendant la durée des essais.

1er au 6e jour..	Température voisine de 285° C. (1re température atteinte).
7e jour........	(*a*) Mesures à 390° C. (le matin). (*b*) Abaissement rapide de la température de 383° à 275° C. (en 2 heures).
8e jour........	(*a*) Mesures vers 430° C (le matin). (*b*) Abaissement rapide de la température de 425° à 332° C. (en 2 heures). (*c*) Elévation de température de 332° à 353° (en 45 minutes).
9e jour........	(*a*) Mesures à 460° (le matin). (*b*) Abaissement lent de la température de 460° à 420° (en 4 heures).
10e jour.......	(*a*) Mesures à 468° C. (*b*) Elévation de la température de 468° à 795° C. (en 7 heures). Mesures au cours de l'élévation de température.
11e jour.......	Abaissement de la température de 433° à 275° C. (en 6 heures). Mesures faites au cours du refroidissement.

a) *Constatations diverses.* — Nous avons observé ce qui suit :

1° Le matin, avant le rétablissement du courant d'hydrogène, la valeur de la diffusion a toujours été trouvée 2 ou 3 fois plus faible que la veille, malgré une hausse marquée de la température due au survoltage nocturne du secteur et au fonctionnement défectueux de notre régulateur de température.

Exemples :

Débits en cm³.	α :	18,5 (274°) (2e j.)	14,5 (266°) (3e j.)	23,3 (286°) (4e j.)	30,1 (283°) (5e j.)	73,6 (386°) (7e j.)	124 (430°)
	β :	6,6 (285°) (3e j.)	7,8 (287°) (4e j.)	12,2 (307°) (5e j.)	25 (392°) (7e j.)	39,3 (420°) (8e j.)	

α = Mesures faites la veille avant arrêt du courant d'alimentation.
β = — le matin avant rétablissement du courant d'alimentation

2° Dès le rétablissement du courant d'hydrogène, la valeur de la diffusion a toujours augmenté considérablement.

Exemples :

Température centig.		287	285	287	307	392	438
Débits en cm³.	γ :	9,2	6,65	7,8	12,2	25	39,2
	δ :	19,2 (20′)	14,4 (20′)	18,5	25,3 (1 h., 30′) (277° C.)	71 (1 h. 20′)	124 (30′)
		(2e j.)	(3e j.)	(4e j.)	(5e j.)	(7e j.)	(8e j.)

γ = Mesures faites avant le rétablissement du courant d'alimentation.
δ = Mesures faites après le rétablissement du courant d'hydrogène.
Les nombres entre parenthèses indiquent les temps écoulés entre le rétablissement du courant gazeux et les mesures.

Elle augmentait ensuite de moins en moins vite avec le temps.

Exemples :

Temps écoulés à partir du rétablt du courant d'hydrogène.		30′	1 h. 20′	4 h. 30′	6 h.	7 h. 30′	9 h.
Débits en cm³	α (287°) :	18,5	20,4	23,2	23,8 (280°)	—	—
	β (277°) :	—	—	—	25,3	30	30,1 (282°)

Débits avant rétablissement du courant d'H² : 7 cm³ dans le 1er exemple ; 12 cm³ 2 dans le second (303°).

3° A 275-285° C (1re température atteinte), la vitesse de diffusion a toujours été en fin de journée, 6 et même 9 heures après le rétablissement du courant d'hydrogène, nettement inférieure à sa valeur de régime (points 2 à 8 de la *fig.* 6).

Par contre, vers 385° C, elle nous a paru avoir atteint sa valeur de régime en moins de 2 heures (points 9 et 10 *fig.* 6). Cette dernière a été atteinte en moins d'une demi-heure à 430-440° C (points 19, 20 et 21 *fig.* 6).

b) *Influence de la température.* — On trouvera dans le tableau III les principales valeurs du « débit » trouvées à différentes températures, classées dans l'ordre où elles ont été obtenues.

TABLEAU III.

Pression de l'hydrogène dans la chambre à gaz : 760 mm. Hg.

Nos d'ordre des mesures et jours	Températ. centig.	Débits Cm³-heure-cm²	
1 (2e j.)	276	18,5	
2 (3e j.)	266	14,5	
3 (4e j.)	286	23.3	
4 (4e j.)	290	23,8	
5 (4e j.)	270	18,5	
6 (4e j.)	207	18,1	
7 (5e j.)	275	30,2	
8 (5e j.)	283	30,1	
9 (7e j.)	386	73,6	
10 (7e j.)	383	71,3	
11 (7e j.)	364	68,5	
11_1 (7e j.)	362	69	
12 (7e j.)	358	67,1	
13 (7e j.)	345	69,4	
14 (7e j.)	336	56,4	
15 (7e j.)	312	48,3	
16 (7e j.)	293	41,4	
17 (7e j.)	282	38,2	
18 (7e j.)	275	34,0	
19 (8e j.)	431	124 120,5 120,3 122	Moyenne : 122
20 (8e j.)	428	118	

Nos d'ordre des mesures et jours	Températ. centigr.	Débits Cm³-heure-cm²	
21 (8e j.)	425	116,8 118,0 117,7	Moyenne : 118
21_1 (8e j.)	375	93,3	
21_2 (8e j.)	352	83,2	
21_3 (8e j.)	340	80,6	
21_4 (8e j.)	332	74,5	
21_5 (8e j.)	350	83,3	
21_6 (8e j.)	363	84,4	
22 (9e j.)	466	143,5 144,4 139,7	Moyenne : 142
23 (9e j.)	418	108,3 109,2	Moyenne : 109
24 (10e j.)	468	160,6 155,9 163,4	Moyenne : 160
25 (10e j.)	545	222,7	
26 (10e j.)	535	219,5 216,0	Moyenne : 218
27 (10e j.)	593	372	
28 (11e j.)	431	120,2	
28_1 (11e j.)	310	70,1	
28_2 (11e j.)	275	53.15	

Nos résultats sont représentés graphiquement sur la figure 6. Les points 1 à 8 par leur dispersion montrent qu'après 5 jours de chauffage vers 270° C. la lame de palladium n'avait pas acquis son pouvoir diffusant de régime (confirmation de la constatation 1 p. lame 0,314). Les autres points peuvent être répartis en 4 groupes :

Fig. 6.

1er groupe (9 à 18) : Mesures entre 385 et 275° C. Températures atteintes par valeurs décroissantes au cours du 6e jour.

2e groupe (19 à 21_6) : Mesures entre 432° et 593° C. Températures atteintes en général par valeurs décroissantes. (8e jour).

3e groupe (22 à 27) : Mesures entre 432° et 593° C. Variations de la température dans les deux sens (9e et 10e jour).

4e groupe (28 à 28_2) : Mesures eutre 431° et 275° C. Variations de la température par valeurs décroissantes en venant de 593° C (10e jour).

Les points représeutatifs des 3 derniers groupes s'alignent le long d'une courbe d'allure exponentielle (courbe en trait plein). Par contre ceux du 1er groupe se placent sur une autre courbe (courbe en tirets) au-dessous de la première.

Nos observations avec la lame de 0,105 mm., dont il sera question ci-après (voir plus loin *fig.* 7), nous font penser que le passage d'une courbe à l'autre du pouvoir diffusant de notre lame a dû se produire assez brusquement au cours de l'élévation de température entre les mesures 18 et 19 et que le « pouvoir diffusant normal » de notre lame est représenté par la courbe en trait plein de la figure 6, celle en tirets correspondant à un état instable du palladium.

Observation. — En terminant ce paragraphe concernant la lame de 0,199 mm. nous croyons devoir signaler que les valeurs de la diffusion trouvées, même celles du 1er groupe (courbe en tirets), sont nettement supérieures à celles que faisaient prévoir nos essais avec le disque de 0,314 mm. (hydrogène immobile dans la chambre à gaz), comme le montrent les nombres suivants :

Températures		300° C	400° C	500° C
Débits en cm³	prévus	31,5	76	148
	relevés sur la fig. 6. — C^be en trait plein.	65	103	177
	relevés sur la fig. 6. — C^be en tirets	54	95	—

Ce fait et l'alignement très satisfaisant des points 9 à 28_2 le long des 2 courbes de la figure 6 montrent qu'en faisant circuler de l'hydrogène dans la « chambre à gaz » nous nous sommes placés dans de bonnes conditions expérimentales pour nos mesures.

2. *Lame de 0,105 mm.*

Modification apportée au dispositif expérimental. — Avant de commencer nos essais avec la lame de 0,105 mm., nous avons substitué un four électrique de 75 cm. de longueur à la rampe à gaz g_3 (*fig.* 2) qui, dans nos essais précédents, servait à chauffer le tube à cuivre pour la purification de l'hydrogène. Nous avons pu de la sorte faire passer sans arrêt, nuit et jour, un courant d'hydrogène purifié dans la « chambre à gaz ».

La longueur du fil de nichrome et l'écartement des spires du four avaient été calculés de façon à ce que, sans résistance extérieure, la température de ce dernier fût presque sur toute sa longueur celle du rouge sombre (10).

Résultats.

a) Influence de la vitesse du courant d'alimentation. — Comme le soir nous ralentissions la vitesse du courant gazeux afin de ne pas épuiser trop rapidement notre provision d'hydrogène, nous avons constaté dès les premiers jours des variations de la valeur de la diffusion avec celle du courant d'alimentation.

A défaut d'autre moyen, nous avons apprécié la vitesse du courant d'hydrogène, soit par le nombre de bulles qui arrivaient en 1 minute dans le laveur horizontal à acide sulfurique d_3, soit par le temps mis par l'une d'elles pour parcourir la longueur du même laveur (*fig.* 2).

Nous avons consigné dans le tableau IV les résultats de séries de mesures faites avec différentes vitesses du courant d'alimentation à 305°, 333°, 365° et 430° C.

A leur examen on voit nettement que la vitesse de diffusion a varié notablement avec celle du courant d'alimentation pour les faibles valeurs de ce dernier et ensuite de plus en plus lentement pour tendre vers une limite.

Tableau IV.

τ = temps mis par une bulle d'hydrogène pour parcourir la longueur du tube laveur.

(10) Répartition de la température le long de l'axe du four constatée un matin à 10 heures :

Distances des points intérieurs du four à une de ses extrémités (en cm.).....	0	2.5	7.5	12.5	22.5	32,5	37,5	42,5	52,5
Températures (degré C.)..............	—	348	520	557	562	563	564	565	568

Le même jour au moment de "la pointe" on a trouvé dans la partie centrale : 525° C à 17 h. et 505° C. à 18 h.

v = cm³ d'hydrogène (à 0° sous 760 mm. Hg) qui, dans les conditions du moment des mesures, auraient traversé en une heure *la lame de palladium.*

θ = températures en degrés C.

(Les séries de mesures sont classées dans l'ordre où elles ont été exécutées. Les nombres au-dessus des différentes valeurs de τ dans chaque série indiquent l'ordre des mesures dans ces séries).

θ = 305-306° C.

	(3)	(2)	(1)
τ	1′,20″	60″	40″
v	73.8	81	86,5
Différences de v 0/0	9.8		6,8

θ = 333-336° C.

	(1)	(4)	(3)	(2)
τ	42″	37″	27″	17″
v	86 (336°)	90 (333°)	94,3	94,3
Différences de v 0/0	4.4	4,57	0	

θ = 365° C.

	(1)	(2)	(3)	(4)
τ	41″	22″	∞ dès l'arrêt	∞ 1/2 h. après
v	93,2	111	103,8	71,8
Différences de v 0/0	19,2	11,7	45	

θ = 430° C.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
τ	50″	35″ dès le changt de τ	35″ 1/2 h. après	23″ dès le changt de τ	23″ 1 h. aprè
v	128	133	134	141	146
Différences de v 0/0	3,8	0,8	5	3.4	

	(6)	(7)	(8)	(9)
τ	∞	40″	23″	15″
v	124 dès l'arrêt	136	148,5	152
Différences de v 0/0	10	8,5	2.3	

b) *Influence de la température.* — Dans le tableau V, nous avons réuni les valeurs de la diffusion qui, parmi celles trouvées, nous ont paru les plus voisines des « valeurs *limites* », en les classant dans l'ordre suivant lequel elles ont été obtenues. On voit que la température a varié tantôt par valeurs croissantes tantôt par valeurs décroissantes

La représentation graphique de nos résultats nous a donné les deux courbes de la figure 7 analogues à celles de la figure 6.

Le passage d'une courbe à l'autre s'est produit en un court espace de temps après la mesure 9 sans modification de la température ni de la pression dans la chambre à gaz. C'est pourquoi nous pensons qu'il s'est produit un changement d'état du métal. Comme tous les points à partir du 11° obtenus à l'échauffement et au refroidissement se trouvent le long de la courbe continue en trait plein, nous croyons que cette courbe représente le « pouvoir diffusant

normal » de notre lame et que la courbe en tirets correspond à un état instable du métal (comparer avec lame 0,109).

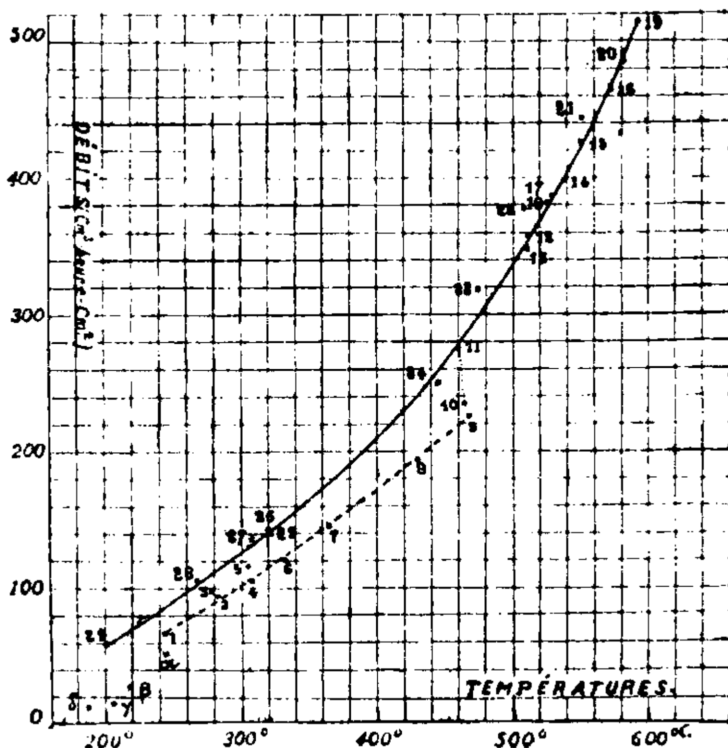


Fig. 7.

Ceci nous confirme dans l'idée suggérée à nous par nos observations avec la lame de 0,314 mm. qu'un chauffage préalable d'une paroi de palladium à température élevée en présence d'hydrogène favorise l'établissement de l'état de régime de son pouvoir diffusant.

c) Comparaison deux a deux, a différentes températures des valeurs de la diffusion indiquées par les deux courbes de la figure 7. — Dans le tableau VI nous avons inscrit les « débits » relevés à différentes températures, de 20 en 20°, entre 240° et 460°C sur les deux courbes de la figure 7 et les valeurs correspondantes du rapport des deux « débits ». On voit que ces dernières, à l'exception d'une seule, sont voisines de 0.8. Notre lame de palladium sous son premier état aurait donc eu un pouvoir diffusant égal aux 4/5 du pouvoir « diffusant normal ».

Remarques. — 1° Les points α, β, γ, δ de la figure 7 correspondent aux « débits » trouvés lors des premières mesures avant que nous ayons reconnu l'influence de la vitesse du courant d'alimentation. Nous les avons marqués pour mémoire;

2° Les points 5 à 9 correspondent aux « débits maxima » trouvés dans les séries de mesures du tableau IV à vitesse variable du courant d'alimentation.

Tableau V.

Lame 0,105 mm. — Influence de la température.
(Pression de passage : 760 mm. Hg).

Nos d'ordre des mesures	Températ. (degré cent.)	Débits (cm³-h.-cm²)	Nos d'ordre des mesures	Températ. (degré cent.)	Débits (cm³-h.-cm²)
1 (7e j.)	242	65,7	16 (15e j.)	572	463,0
2 (8e j.)	283	93,5	17 (15e j.)	528	380,0
3 (8e j.)	277	27,0	18 (15e j.)	525	382,0
4 (9e j.)	308	103,0	19 (16e j.)	593	516,0
5 (10e j.)	305	111,0	20 (16e j.)	582	485,0
6 (12e j.)	333	119,5	21 (16e j.)	550	444,2
7 (12e j.)	365	147,0	22 (16e j.)	508	378,0
8 (13e j.)	430	192,5	23 (16e j.)	473	319,0
9 (14e j.)	468	224,0	24 (17e j.)	445	248,0
10 (14e j.)	465	234,0	25 (18e j.)	322	139,0
11 (14e j.)	460	276,0	26 (18e j.)	319	142,0
12 (15e j.)	511	358,0	27 (18e j.)	307	134,2
13 (15e j.)	512	344,0	28 (19e j.)	265	103,5
14 (15e j.)	530	398,0	29 (20e j.)	200	59,1
15 (15e j.)	551	425,0			

Tableau VI.

Températ.	d_s*	d_i**	d_i/d_s
240° C	83 cm³	60 cm³	0,724
260	97	77	0,794
280	111	88	0,80
300	125	101	0,81
320	141	115	0,815
340	156	128	0,82
360	173	143	0,825
380	190	157	0,825
400	209	172	0,828
420	230	188	0,82
440	254	203	0,80
460	278	219	0,79

* d_s = Débits relevés sur la courbe supérieure.
** d_i — — — inférieure.

3. *Lame de 0,051 mm.*

Nos essais avec la lame précédente nous ayant montré l'importance de la vitesse du courant d'alimentation, nous avons tracé une courbe (en recueillant de l'hydrogène sur une cuve à eau à la sortie libre de ρ_9, *fig.* 2), nous permettant d'apprécier sa valeur en fonction du temps mis par une bulle gazeuse pour parcourir la distance (30 cm.) entre deux repères tracés sur le laveur d_3.

Résultats.

Avec la présente lame nous avons fait de très nombreuses déterminations Nous rendons compte ci-après de celles entreprises dans le but de contrôler et préciser nos observations antérieures sur le moyen d'amener rapidement une lame de palladium à son état de « diffusion normale », sur l'influence de la vitesse du courant d'alimentation, celle de la température et celle de la pression.

a) *Établissement de l'état « de diffusion normale ».* — Pour amener rapidement notre lame à son état de « diffusion normale » nous l'avons chauffée à 515° C le 3e jour de sa mise en place pendant 12 heures. Après ce traitement, contrairement à notre attente, nos mesures ont indiqué un « débit de 410 cm³-heure, bien inférieur à celui que faisaient prévoir les courbes dites de « diffusion normale » des figures 6 et 7.

La température ayant été abaissée ensuite à 410-415° C le débit a d'abord baissé, comme nous nous y attendions. Mais par la suite il s'est mis à augmenter lentement sans variation corrélative de la température ni de la pression pour atteindre la valeur 493 cm³ (voisine de celle prévue) le 35e jour de la mise en marche de l'appareil, après avoir passé par les valeurs 356 cm³ et 401 cm³ les 10e et 27e jours.

b) *Influence de la vitesse du courant d'alimentation.* — Nous donnons dans le tableau VII les résultats de trois séries de mesures faites au cours de la période de l'établissement de l'état de régime avec diverses vitesses du courant d'hydrogène dans la chambre à gaz. Les résultats de ces mesures confirment nos observations avec la lame de 0,105 mm. d'épaisseur.

TABLEAU VII.

V = Vitesse du courant d'hydrogène dans la chambre à gaz (exprimée en cm³-heure).

v = cm³ d'hydrogène qui auraient traversé la lame du palladium en 1 heure dans les conditions du moment des mesures :

Nos d'ordre des séries de mesures	Températ. (degré cent.)	Résultats des mesures				
1 (3e j.)	515	V = 100	400	1000	2000	3700
		v = 237	265	296	303	320
		(3)	(2)	(1)	(4)	(5)
2 (18e j.)	412	V = 400	1700			
		v = 220	358			
		(2)	(1)			
3 (27e j.)	415	V = 100	1000	3000		
		v = 153	210	295		
		(1)	(2)	(3)		

Les chiffres entre parenthèses indiquent l'ordre suivant lequel les mesures ont été faites.

A la représentation graphique des résultats ci-dessus nous avons obtenu les courbes de la figure 8. Ces courbes montrent que, dans les conditions de nos essais, la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers le palladium augmente d'abord rapidement avec celle du courant d'alimentation mais qu'elle tend, somme toute, assez rapidement vers une valeur limite.

Quand nous avons fait ces déterminations, c'est au hasard que nous avons choisi les vitesses du courant d'alimentation, n'ayant aucune donnée numérique susceptible de nous guider. C'est pourquoi nous nous sommes proposés de les compléter par des essais ultérieurs.

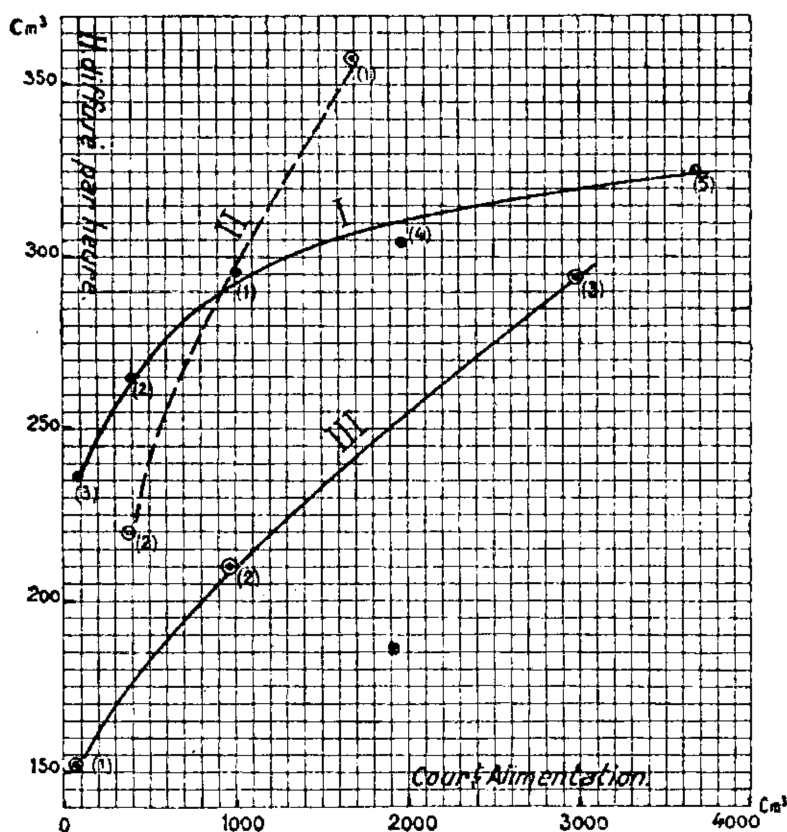


Fig. 8.

c) *Influence de la pression.* — Quand la vitesse de diffusion nous a paru avoir atteint sa valeur de régime (35ᵉ jour après la mise en marche), nous avons fait des mesures de diffusion dans le vide à 410° C avec des pressions dans la chambre à gaz comprises entre 772 et 70 mm. de mercure.

Pendant les mesures, nous avons entretenu un courant d'hydrogène dans la « chambre à gaz », la dépression étant maintenue au moyen d'une trompe à eau reliée au robinet ρ_{10} (*fig.* 2) par une canalisation munie d'une rentrée d'air réglable.

TABLEAU VIII. — Mesures à pression variable.

Température : 410° C.

Nᵒˢ d'ordre des mesures	Pressions (mm. Hg.)	Débits (cm³-h.-cm²)	Nᵒˢ d'ordre des mesures	Pressions (mm. Hg.)	Débits (cm³-h.-cm²)
1	772	498	9	311,5	295
2	644	452	10	276	269
3	564	420	11	223	241
4	482	390	12	188	217
5	483,5	394	13	104	142
6	475	376	14	74	114
7	391	340	15	70	109
8	310	299			

La courbe $d = f(p)$ (*fig.* 9) déterminée par ces valeurs a la même allure que celle obtenue avec la lame de 0,314 mm. d'épaisseur, mais elle ne correspond pas à la même formule. En effet d'une part, la représentation graphique des logarithmes des débits en

fonction de ceux des pressions donne une droite dont la pente est comprise entre les valeurs extrêmes 0,65 et 0,61 et d'autre part, la courbe des « débits » en fonction de la puissance 0,62 de la pression détermine une droite passant par l'origine.

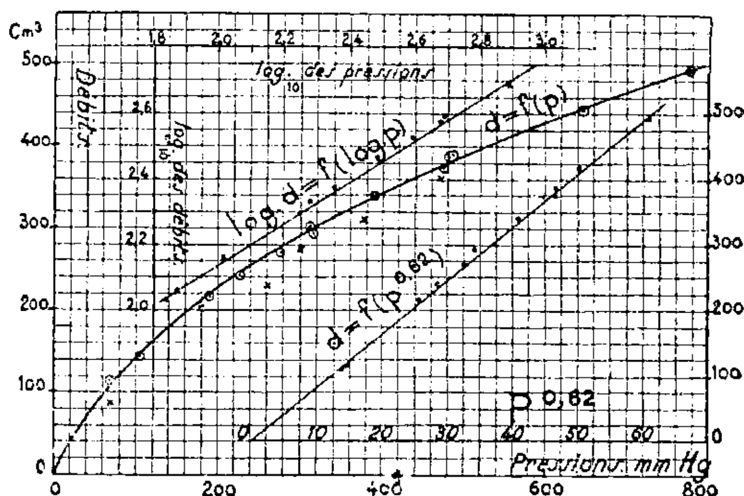


Fig. 9.

Dans nos expériences la diffusion a donc été très sensiblement une fonction de la pression de la forme : $d = Kp^{0,62}$.

La différence des expressions déduites de nos mesures avec les lames de 0,314 et 0,051 mm. est due sans doute aux différences des modes opératoires (hydrogène non purifié immobile dans la chambre à gaz avec la lame de 0,314 mm., courant rapide d'hydrogène purifié et desséché avec la lame de 0,051 mm.).

Note. — Après un certain nombre des mesures du tableau VIII nous en avons fait quelques-unes aussi rapprochées que possible des précédentes (10″ après environ) et de mêmes durées qu'elles, sans faire circuler l'hydrogène dans la chambre à gaz. Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement par des croix × sur la figure 9. Les points obtenus sont tous, comme on pouvait le prévoir, au-dessous de la courbe déterminée par les données du tableau VIII malgré la célérité apportée à leur exécution.

d) *Influence de la température.* — Après nos mesures sur l'influence de la pression, nous en avons fait à température variable sous la pression atmosphérique, l'état de « diffusion normale » étant atteint comme on l'a vu.

Nous avons fait varier la température d'abord par valeurs croissantes à partir de 410° C puis par valeurs décroissantes. Pendant la durée des mesures nous avons entretenu un courant assez rapide d'hydrogène dans la « chambre à gaz ». Avant de retenir une valeur de la diffusion nous nous sommes assurés, chaque fois, qu'une augmentation de la vitesse du courant d'alimentation n'en entraînait pas une appréciable du « débit ». Nos résultats numériques se trouvent dans le tableau IX :

TABLEAU IX. — Influence de la température.

Nos d'ordre des mesures	Températ. (Degré cent.)	Débits (cm^3-h.-cm^2)	Nos d'ordre des mesures	Températ. (Degré cent.)	Débits (cm^3-h.-cm^2)
1 (35e j.)	410	498	7 (38e j.)	304	301
2 (35e j.)	461	550	8 (38e j.)	298	290
3 (36e j.)	532	813	9 (39e j.)	280	235
4 (36e j.)	502	680	10 (39e j.)	163	52
5 (37e j.)	384	395	11 (39e j.)	147	7,5
6 (37e j.)	364	377			

Nos résultats sont représentés graphiquement sur la figure (10). Les points 2 à 9 s'alignent bien le long d'une seule courbe continue

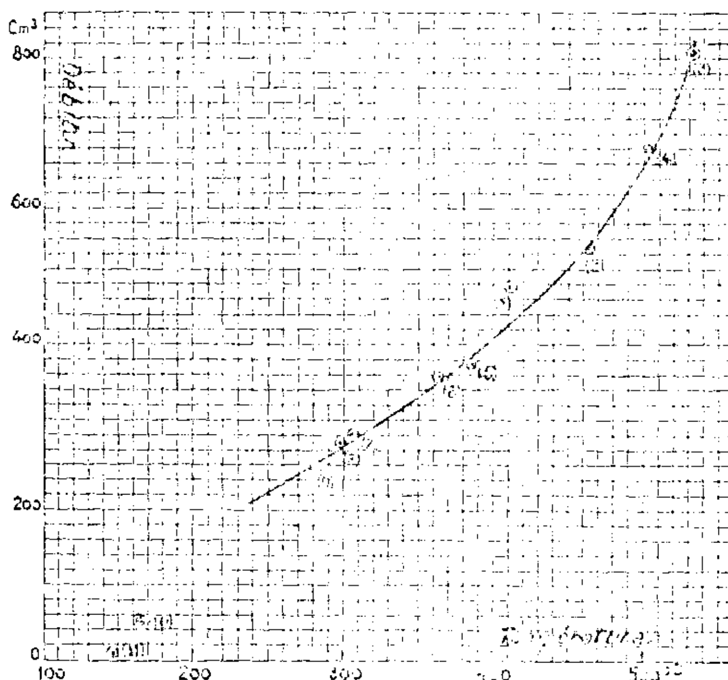


Fig. 10.

qui, étant donné le traitement de la lame, doit être celle dite des « débits normaux ». Les points 10 et 11 ont été marqués pour mémoire. Ils sont nettement au-dessous de la courbe. Nos observations antérieures nous font croire qu'aux basses températures correspondantes la lame de palladium avait subi une modification de structure.

4. *Comparaison des résultats obtenus à température variable avec les différentes lames.*

Pour comparer les résultats de nos recherches à température variable avec les différentes lames expérimentées, nous avons relevé de 20 en 20 degrés, entre 200° et 600° C, les « débits » indiqués par les courbes dites de « débits normaux » des figures 6, 7 et 9 correspondant aux lames de 0,199, 0,105 et 0,051 mm. et par celle tracée à l'occasion de nos mesures avec la lame de 0,314 mm (*fig.* 3); nous avons divisé ensuite les nombres obtenus par 0,199, 0,105,

0,051 ou 0,314, selon le cas, ce qui nous a donné les « débits » qu'on aurait trouvés si les lames avaient eu 1 mm. d'épaisseur.

Les valeurs obtenues se trouvent dans le tableau X :

TABLEAU X. — Débits rapportés à l'épaisseur 1 mm.

Températures (Degré cent.)	Lame de 0,314 mm.	Lame de 0,199 mm.	Lame de 0,105 mm.	Lame de 0,051 mm.
200	—	—	6,2	—
220	—	—	7,45	—
240	2,83	—	8,8	—
260	3,85	—	10,2	12.05
280	5,0	11,95	11,75	13.25
200	6,28	12,95	13,3	14.6
320	8,0	14,3	14,7	15,8
340	9,4	15,9	16,3	17.1
360	11,6	10,7	18,15	18.15
380	13,35	18,9	20,25	20,20
400	15,05	20,3	21,95	21,7
420	17,9	22,2	24,15	23,45
440	21,0	25,3	26,6	25.7
460	23,75	28,85	29,2	25.35
480	27,3	32.25	32,15	31,2
500	29,6	35,8	35,4	34.70
520	33,5	39,8	38,85	38 85
540	36,6	43,4	42,4	—
560	30,7	47.4	46,2	—
580	43,3	50,9	50,8	—
600	46,8	55,8	55,6	—

Avec ces valeurs ou a obtenu à la représentation graphique les quatre courbes de la figure 11 *a*.

La courbe concernant la lame de 0,314 mm. est fortement décalée vers le bas par rapport aux autres, ce qui met bien en évidence l'intérêt qu'il y a, au moins avec l'hydrogène électrolytique que nous employons, à entretenir un courant d'hydrogène dans la « chambre à gaz » pour obtenir une bonne diffusion.

Les trois autres courbes coïncident bien mieux que nous n'aurions osé l'espérer. Pour ce motif nous avons tracé sur la figure 11 *b* la courbe marquée : « Débits spécifiques normaux », dont les ordonnées aux différentes températures sont les moyennes des ordonnées correspondantes des trois courbes supérieures de la figure 11 *a*. Cette courbe nous a été d'une grande utilité dans la suite de nos recherches en nous permettant de reconnaître si nos lames avaient ou non acquis leur « perméabilité de régime ». La bonne coïncidence des courbes concernant les trois lames de 0,199, 0,105 et 0,051 mm. montre que la valeur de la diffusion de l'hydrogène à travers le palladium amené à son état de « diffusion normale » est inversement proportionnelle à l'épaisseur du métal.

N. B. — Nous croyons devoir signaler qu'il ne faut pas attribuer un sens trop absolu aux expressions « débits normaux » et « débits spécifiques normaux » employées par nous dans le présent mémoire. Des expériences dont nous rendrons compte ultérieurement nous ont en effet montré que la perméabilité du palladium peut être encore supérieure à celle indiquée par la courbe de la figure 11 *b*.

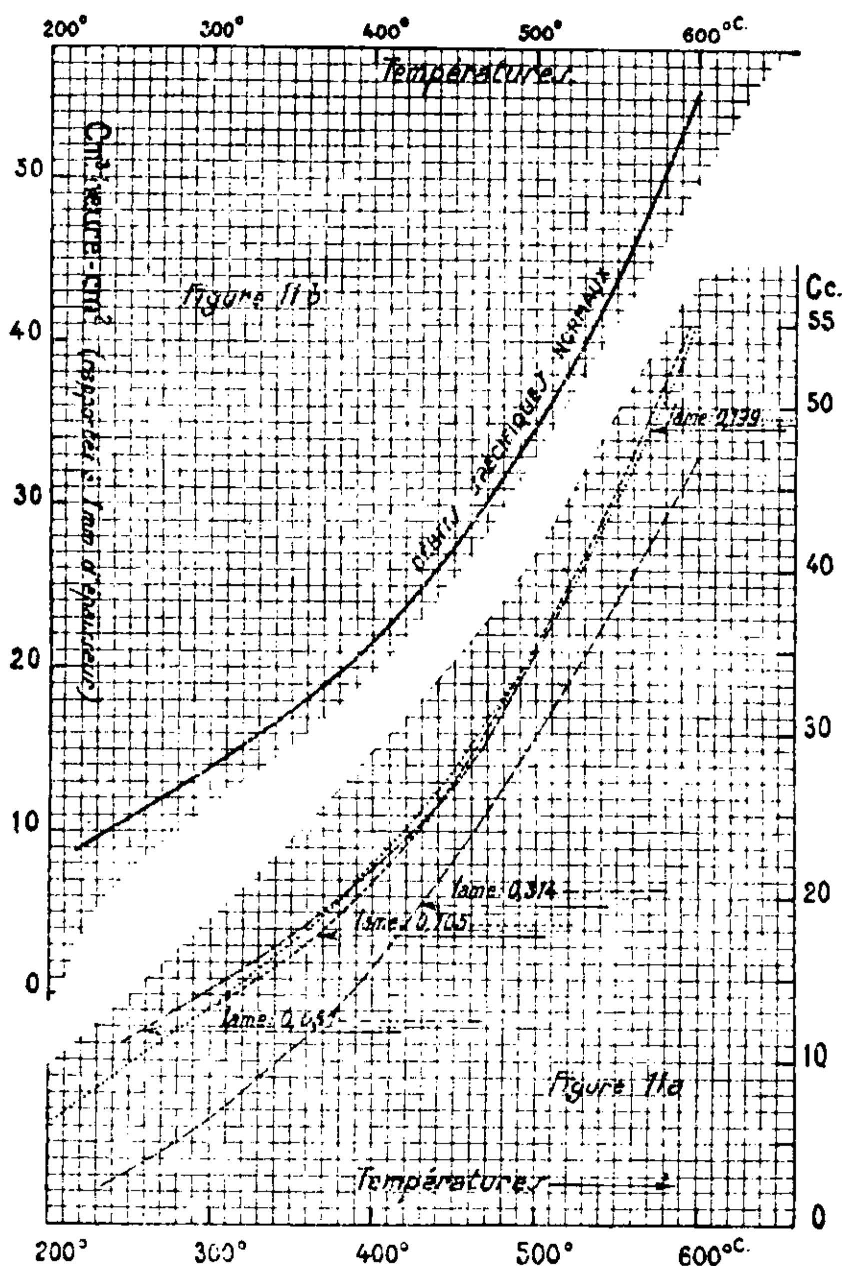


Fig. 11 (*a* et *b*).

Résumé.

Au début du préseat mémoire nous avons montré, par l'analyse de leurs publications, que les auteurs qui se sont intéressés avant nous à la perméabilité du palladium à l'hydrogène n'ont fait que des études fragmentaires, peu précises, à résultats contradictoires, etc., motif pour lequel nous avons entrepris une étude systématique du phénomène.

Nous avons ensuite exposé les résultats de nos premières recherches faites avec des lames en palladium pur du commerce de 0,314, 0,199, 0,105 et 0,051 mm. d'épaisseur, l'hydrogène diffusant dans le vide.

Nous avons constaté que le « pouvoir diffusant de régime » est très long à s'établir aux basses températures (275-300° C) si la paroi de palladium n'a pas été chauffée au préalable à température plus élevée dans une atmosphère d'hydrogène.

Nous avons constaté aussi que pour obtenir des résultats comparables aux différentes températures il est nécessaire, au moins dans nos conditions expérimentales, d'entretenir un courant d'hydrogène d'une certaine vitesse minimum sur une des faces de la paroi de palladium et nous avons exposé les résultats de plusieurs séries de mesures montrant la variation nette de la diffusion en fonction de la vitesse du courant d'alimentation.

Influence de la température. — Les résultats de nos mesures avec les lames de 0,199 et 0,105 mm. (avec des vitesses assez grandes du courant d'alimentation) nous ont donné à la représentation graphique des points qui se répartissent, dans l'un et l'autre cas, le long de deux courbes, l'une au-dessous de l'autre. La plus basse des deux courbes doit correspondre dans chaque cas, à un état instable du métal, l'autre — bien plus étendue du côté des températures élevées que la première — représentant, nous semble-t-il « le pouvoir diffusant normal » de la lame expérimentée. En ce qui concerne les points représentatifs de nos mesures avec la lame de 0,051 mm., ils se répartissent tous le long d'une même courbe. celle du « pouvoir diffusant normal » ce à quoi nous nous attendions, ayant porté dès le début notre lame à une température plus élevée que les précédentes, et ayant attendu 25 jours avant de faire varier cette dernière.

Les valeurs de la diffusion rapportées à une même épaisseur, déduites des trois courbes $d = f(t)$ des « débits normaux » des lames de 0,199, 0,105 et 0,051 mm. concordent d'une façon satisfaisante pour les différentes températures, surtout au-delà de 300° C. C'est pourquoi nous avons tracé la courbe dite « des débits spécifiques normaux » indiquant la valeur de la diffusion entre 275 et 600° C rapportée à l'épaisseur 1 mm.

Influence de la pression. — Une série de mesures avec la lame de 0,314 mm. — l'hydrogène n'étant pas renouvelé sur une des faces de la lame — nous a conduit à l'expression : $d = Kp^{0,8}$ (1).

Une autre série de mesures avec la lame de 0,051 mm. en entretenant un courant continu d'hydrogène au contact de la lame nous a conduit, par contre, à l'expression $d = Kp^{0,62}$ (2). La différence des expressions (1) et (2) doit provenir des modes opératoires. Nous rendrons compte prochainement d'autres recherches sur l'influence de la pression.

(Laboratoire d'Enseignement de Chimie générale, Sorbonne.)

N° 149. — Propositions pour une nomenclature des rubrènes considérés comme dérivés d'un prototype, le rubène; par M. Charles DUFRAISSE.

(13.10.1932.)

On propose de donner le nom de « rubrène » au terme le plus simple de la série, qui est un dibenzobifulvène, d'ailleurs encore inconnu. Les autres corps sont désignés en indiquant la place des

substituants par une numérotation empruntée à l'indigo, à cette seule différence près que les carbones communs aux cycles penta- et hexagonaux ont reçu des numéros (8 et 9, 8' et 9').

Dans cette nomenclature, l'ancien rubrène, ou rubrène ordinaire, devient le tétraphényl-1-1'-3-3'-rubène. D'autres exemples sont donnés.

Les corps de la famille du rubrène ont été désignés jusqu'ici par des appellations provisoires, qui sont devenues franchement insuffisantes pour les recherches en cours.

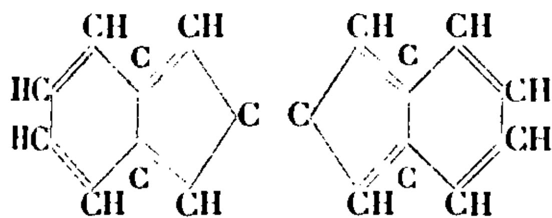
Or, la formule du rubrène est établie maintenant sur des preuves assez nombreuses et variées (1) pour ne plus être exposée à des remaniements profonds. Il n'est donc pas prématuré d'en faire la base d'une nomenclature rationnelle.

Dans le système qui fait l'objet des présentes propositions, on a considéré les rubrènes comme dérivant tous d'un même prototype, hydrocarbure réduit à la partie caractéristique du squelette, c'est-à-dire au groupement dibenzobifulvénique (schéma I).

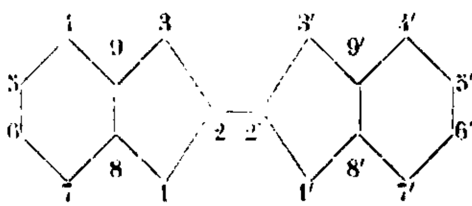
En conformité avec certains antécédents, le nom proposé pour ce corps est un diminutif du nom générique : c'est le terme « rubène », obtenu par ablation d'un r à rubrène, ce qui a l'avantage de conserver l'étymologie primitive, tout en évitant les confusions entre anciennes et nouvelles dénominations *.

La structure du rubène ayant beaucoup de ressemblance avec celle de l'indigo, on a tout naturellement emprunté à ce dernier le numérotage des positions (schéma II) toutefois, sur l'intéressante suggestion de M. Grignard, on a numéroté en supplément les carbones communs aux cycles penta- et hexagonaux, auxquels on a affecté les chiffres 8 et 9.

On trouvera ci-dessous le tableau des douze rubènes décrits à ce jour, avec leur ancien nom, leur formule et leur nom actuel; on y a ajouté, à titre d'exemple, les principaux dérivés du dihydrorubrène ordinaire (tétraphényldihydrorubène).



(I) Rubène.



(II) Numérotation des positions.

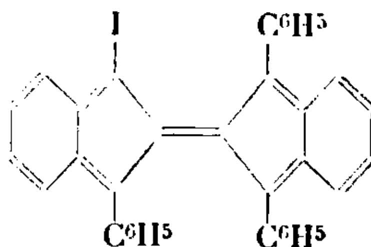
(1) Antoine WILLEMART, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 385; Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Léon ENDERLIN, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 406; Charles MOUREU †, Charles DUFRAISSE et NICOLAS DRISCH, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 548; Charles DUFRAISSE et Léon ENDERLIN, *Bull. Soc. chim.* (4), 1932, t. **51**, p. 132; Charles DUFRAISSE et Maurice LOURY, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1832.

* Comme antécédent on peut citer la nomenclature des porphyrines qui les fait dériver d'un prototype, auquel a été donné le nom de porphine.

ANCIENS NOMS	FORMULES	NOUVEAUX NOMS
Rubrène (2).	C^6H^5, C^6H^5 / C^6H^5, C^6H^5	2-tétraphényl-1.3.1'.3' rubène.
Diméthylrubrènes (3) (4).	C^6H^5, C^6H^5 / $C^6H^4CH^3$, $C^6H^4CH^3$	Bis (p-tolyl)-1.1' diphényl-3.3' rubène.
	C^6H^5, C^6H^5, H^3C, CH^3 / C^6H^5, C^6H^5	Tétraphényl-1.3.1'.3' diméthyl-5-5' rubène.
	C^6H^5, C^6H^5, H^3C / C^6H^5, $C^6H^4CH^3$	Triphényl-1.3.3' p-totyl-1' méthyl-5 rubène.
Dibenzorubrène (3).	C^6H^5, C^6H^5 / $C^{10}H^7$, $C^{10}H^7$	Bis (β-naphtyl)-1.1' diphényl-3.3' rubène.
Déphénylorubrène (5).	H, C^6H^5 / C^6H^5, C^6H^5	Triphényl-1.1'.3' rubène.

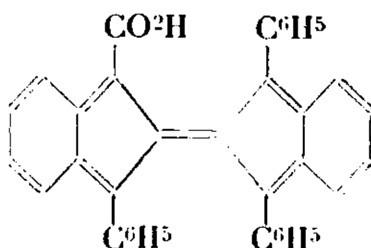
(2) Charles Moureu, Charles Dufraisse et Paul Marshall-Dean, *C. R.*, **1926**, t. **182**, p. 1440.
(3) Charles Moureu, Charles Dufraisse et Antoine Willemart, *C. R.*, **1928**, t. **187**, p. 266.
(4) Charles Dufraisse et Maurice Loury, *C. R.*, **1932**, t. **194**, p. 1664.
(5) Charles Dufraisse et Marius Badoche, *C. R.*, **1931**, t. **193**, p. 242.

Iododéphénylo-rubène (5).



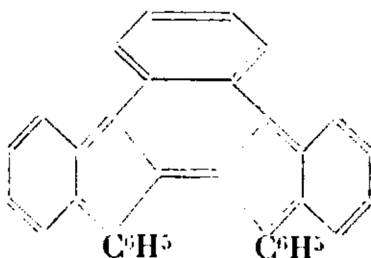
Triphényl-1.1'.3' iodo-3 rubène.

Acide déphénylo-rubrène carbonique (5).



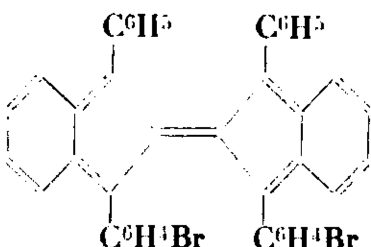
Triphényl-1.1'.3' carboxy-3 rubène.

Hydrocarbure violet (6).



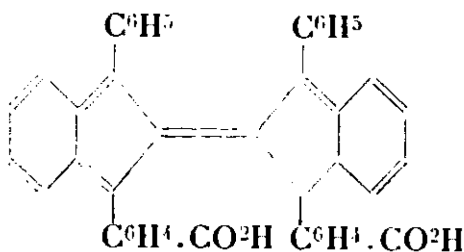
Diphényl-1.1' *o*-phénylène-3.3' rubène.

Dibromorubrène (7).



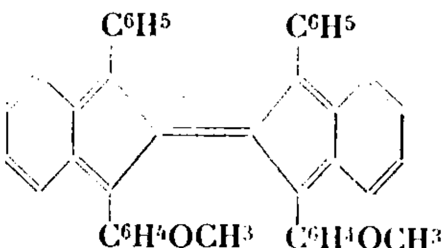
Bis (*p*-bromophényl)-1.1' diphényl-3.3' rubène.

Acide rubrène dicarbonique (8).



Bis (*p*-carboxy-phényl)-1.1' diphényl-3.3' rubène.

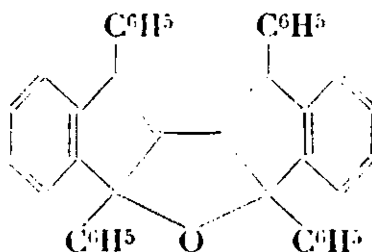
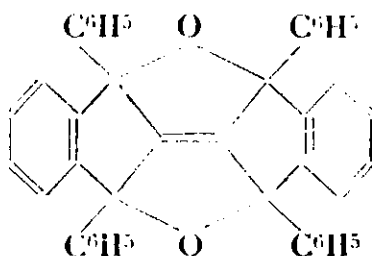
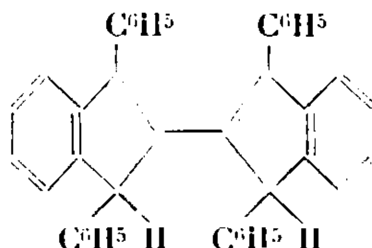
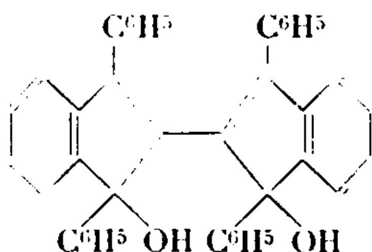
Diméthoxyrubrène (9).



Bis (*p*-méthoxy-phényl)-1.1' diphényl-3.3' rubène.

(6) Charles Dufraisse et Marius Badoche, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 529.
(7) Charles Dufraisse et Nicolas Drisch, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 619.
(8) Charles Dufraisse et Nicolas Drisch, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 99.
(9) Charles Dufraisse et Raymond Buret, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1389.

Principaux dérivés du dihydrorubrène ordinaire :

Oxyrubrènes (oxydes dissociables)	Constitution inconnue	Oxyrubènes
Monoxyde de rubrène (10).		**Tétraphényl-1.3.1'.3' époxy-1.1' dihydro-1.1' rubène.**
Isooxyrubrène (11).		**Tétraphényl-1.3.1'.3 bis-époxy-1.1', 3.3' tétrahydro-1.3.1'.3 rubène.**
Dihydrorubrène (12).		**Tétraphényl-1.3.1'.3' dihydro-1.1' rubène.**
Dihydroxy-dihydrorubrène (13).		**Tétraphényl-1.3.1'.3' dihydroxy-1.1' dihydro-1.1' rubène.**

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.)

(10) Charles Dufraisse et Marius Badoche, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 104.
(11) Charles Moureu, Charles Dufraisse et Léon Enderlin, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1528.
(12) Charles Dufraisse, Bunkichi Masumoto et Raymond Buret, *Bull. Soc. chim.* (4), 1932, t. **49**, p. 74.
(13) Charles Dufraisse et Marius Badoche, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 63.

N° 150. — Les glucides du blé, et de la farine; par R. GEOFFROY.

(5.5.1932.)

Les recherches de Colin et Belval (1) sur les glucides des céréales : blé, seigle, orge, avoine, étendues par De Cugnac (2) à la famille des graminées ont montré le processus de l'utilisation des hexoses dans la synthèse de l'amidon.

Nous nous sommes posés alors cette question :

Les glucides subsistants dans le grain après la maturité, sont-ils capables d'assurer à la pâte, issue d'un tel grain, et ensemencée de levure, une fermentation régulière et complète à la panification?

Pour répondre à cette question, il nous a fallu déterminer les pourcentages des glucides existants dans la farine, car les auteurs précédents n'avaient eu en vue que le grain pris en son entier. Nous avons étendu le domaine de ces recherches au son et au germe de blé.

Technique. — Le produit à étudier est fixé par une courte ébullition dans l'alcool fort. On essore le produit : l'alcool est distillé sous pression réduite ; quand il n'en reste plus qu'une centaine de centimètres cubes, on reprend par l'eau ; on sépare les matières azotées qui ont précipité. On concentre dans le vide de façon à avoir une concentration suffisante en glucides. On défèque alors à l'acétate de plomb, et on précipite l'excès d'acétate par le carbonate de sodium en présence de phtaléine. Le produit essoré contient la majeure partie des sucres, on le reprend par un volume d'eau suffisant, soit environ trois fois son poids, et on coucentre dans le vide, de façon à obtenir cent centimètres cubes environ de liquide. On épuise par l'alcool à 80-90° chaud de façon à ne laisser comme résidu que la lévosine, et des matières azotées. L'extraction directe du produit par l'alcool, et l'extraction de la solution aqueuse concentrée peuvent être mélangées ou étudiées séparément.

Nous sommes arrivés aux conclusions résumées dans le tableau suivant :

	Glucose + Fructose 0/0	Saccharose et Lévulosides 0/0	Lévosine 0/0
Farine......	0.12	0.5	0.5
Sons.......	0.10	5	1
Germe......	traces douteuses	12	traces douteuses

La quantité de sucres fermentescibles de la farine nous intéresse particulièrement, aussi nous n'avons pas poussé plus avant pour l'instant nos investigations sur les autres produits de la mouture du blé. Nous avons simplement essayé de faire cristalliser le saccharose dans l'alcool à 90° pour le séparer des lévulosides, dans le cas des germes et du son seulement ; le mélange des glucides s'est montré très soluble dans l'alcool à 90°, aussi nous pensons que le saccharose n'y est présent qu'en petites quantités.

(1) Colin et Belval, *C. R.*, 1922, t. 175, p. 1441 ; 1923, t. 177, p. 343.
(2) De Cugnac, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 1637.

Daus tous les cas, nous avons fait les osazones des produits obtenus, et hydrolysés ; nous n'avons jamais obtenu qu'une glucosazone fusible à 232°.

La farine ne contient que des traces de sucres réducteurs composés de fructose et de glucose. Nous avons dosé le glucose par la méthode de Bougault, modifiée par H. Colin et Liévin (3).

Nous avons obtenu le rapport $\frac{\text{Dextrose}}{\text{Levulose}} = 3$

Les glucides non réducteurs et fermentescibles de la farine sont composés de moitié de saccharose; le restant étant un lévuloside très soluble dans l'alcool, mais à vitesse de fermentation nettement plus faible. Nous avons pu faire cette distinction par l'étude de la courbe de fermentation à 32° du mélange de saccharose + lévulosides de la farine. Les solutions sont additionnées de 1 0/0 de levure boulangerie.

Au bout de six heures la courbe saccharose + lévuloside de la farine présente une cassure et dénote un changement dans la fermentation qui devient plus lente. Celle-ci s'éloigne de la fermentation type du saccharose. Le dosage des sucres non réducteurs au bout de six heures nous donne grossièrement la quantité de lévulosides restant ; ceux-ci s'hydrolisant beaucoup moins vite que le saccharose, la fermentation qui suit l'hydrolyse, marche également moins vite. On peut donc considérer les lévulosides solubles dans l'alcool comme non fermentescibles dans les conditions de la fermentation panaire.

En résumé nous avons au total $0,12+0,25=0,37$, soit 0,40 0/0 environ de sucres fermentescibles préexistants dans la farine.

Or, dans la fermentation panaire industrielle, nous avons pu déterminer les besoins moyens de la levure en sucres fermentescibles, qui sont de 1,5 0/0 en poids de la farine.

Il manque donc 1 0/0 de sucres fermentescibles pour couvrir les besoins de la levure.

Nous montrerons dans une prochaine communication que la farine supplée à cette carence de sucre par une action diastasique variable suivant la nature de la farine, et qui amène le taux des sucres réducteurs de 0,4 à 3 0/0 après les six heures, qui séparent le pétrissage de la pâte, de la mise au four.

(3) H. Colin et Liévin, *Bull. Assoc. Chimist. Sucr. et Distill.*, 1922, t **39**, p. 258.

CÉLÉBRATION

DU

CENTENAIRE DE LA NAISSANCE

DE

Charles FRIEDEL

NOTICE SUR SA VIE ET SUR UNE PARTIE DE SON ŒUVRE EN CHIMIE ORGANIQUE

Par A. BÉHAL (*)

Le Conseil de la Société Chimique de France a décidé de célébrer le Centenaire de la naissance de Charles Friedel, en témoignage de reconnaissance pour celui qui, pendant de longues années, fut l'animateur et le plus assidu de ses membres aux réunions de la Société et, qui, par ses efforts, lui assura le capital nécessaire à son existence.

Il a voulu, de plus, rappeler son œuvre scientifique et il m'a fait le très grand honneur de me demander de retracer, dans ses grandes lignes, ce qu'il fût et la tâche qu'il avait accomplie en chimie organique.

Il est des hommes dont le temps efface, peu à peu, la mémoire ; il en est d'autres, au contraire, dont le souvenir ne s'amoindrit pas, mais grandit, parce que leurs idées et leurs travaux ont servi et servent encore pour l'édification de théories nouvelles ou de nouveaux labeurs, et Friedel était de ceux-là.

Pour apprécier sa valeur, il est nécessaire de se reporter à l'époque où il a travaillé, de montrer les difficultés matérielles qu'il a eu à surmonter, les idées qui se faisaient jour et les lumières qu'il a pu recevoir de ceux qui l'entouraient.

Lorsque Friedel commença ses études chimiques, vers 1854, Laurent (1) était mort et Gerhardt (2) n'allait pas tarder à le suivre (1856).

Dans la magnifique préface, datée de 1874, du Dictionnaire de Chimie pure et appliquée qui porte son nom, Wurtz a retracé, de main de maître, l'histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier

(*) Conférence faite devant la Société Chimique de France, le 9 juin 1932.

(1) Auguste LAURENT né le 14 novembre 1807, à La Folie, près de Langres, est mort le 15 avril 1853.

(2) Charles GERHARDT né à Strasbourg le 21 août 1816 est décédé le 19 août 1856.

et on peut y voir que la théorie des types de Gerhardt, qui découlait de ses travaux et de ceux de Laurent, qui avait été son maître et son ami, commençait au début du travail de Friedel à être prise en considération, surtout par les jeunes.

La théorie des substitutions de Dumas avait vu le jour ; l'isomérie était plutôt entrevue qu'énoncée.

La quadrivalence du carbone et les lois de son enchaînement de Kékulé et Couper ne devaient venir que plus tard, entraînant à leur suite la stéréochimie de Le Bel et Van't Hoff.

La notion du groupement fonctionnel n'était pas dégagée, les alcools polyatomiques commençaient à se faire jour. Berthelot avait déjà fait ses travaux sur les éthers de la glycérine, et Wurtz allait trouver le premier alcool diatomique, le glycol (1856).

Au laboratoire, la trompe à eau n'était pas connue ; les appareils de rectification étaient ignorés ; le tube de Wurtz et la colonne de Lebel et Henninger ne devaient venir que plus tard ; le chauffage se faisait, le plus généralement, au charbon de bois, parfois à la lampe à alcool, et par exception, au gaz d'éclairage. Les corps que l'on mettait en œuvre avaient besoin d'être purifiés ou préparés au Laboratoire.

La plupart des travaux de minéralogie de Friedel et ceux, en collaboration avec Crafts, sur les dérivés du silicium et sur le chlorure d'aluminium ont été faits dans le petit local qui lui servait de laboratoire à l'école des Mines où il y avait bien une arrivée d'eau. mais où il n'y avait pas d'évacuation (1866).

Voilà, les conditions matérielles du travail, au début de la carrière scientifique de Charles Friedel. Quelle fut sur lui l'influence de ses maîtres ?

Wurtz et Friedel.

Dans la notice sur la vie et les travaux de Charles Adolphe Wurtz, parue dans le *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, en 1885, Friedel, après avoir rappelé l'ardeur au travail de son maître, parle de sa clarté et de son éloquence dans ses cours, exposant les vérités les plus élevées de la science, sachant les rendre accessibles à tous et attrayantes, même, pour ceux qui avaient hâte d'abandonner la théorie pour la pratique : « C'est là qu'il fallait le voir, maître de son sujet, sûr de son auditoire, marchant à grands pas de la table, où se trouvaient préparées les expériences, au tableau noir ; trouvant, chemin faisant, des mots d'une éloquence familière et vivante, parlant avec enthousiasme des combinaisons chimiques comme s'il s'était agi du salut des Etats, étonnant parfois ceux qui ne le connaissaient pas et que cette exubérance, dans un cours de sciences, troublait, mais qui revenaient aux leçons suivantes, captivés et charmés.

« Ce n'était pas un érudit venant exposer paisiblement le résultat de ses veilles. C'était un savant communiquant à ses élèves la science qu'il avait vécue, pour ainsi dire, dont il avait fait lui-même une partie et qui s'était tranformée, sous ses yeux et par son travail. On sentait la chaleur de la lutte, non pas contre ses adver-

saires, jamais on n'en a vu traces dans sou enseignement, mais contre l'ignorance et l'obscurité. Et la lumière, qui s'était faite pour cet esprit supérieur, se communiquait limpide et chaude à ses auditeurs. »

C'était un entraîneur d'hommes, un créateur de vocations.

Parlant ensuite du laboratoire, Friedel après l'avoir décrit et montré ses défectuosités, s'exprime ainsi : « Il est vrai que c'était un charme de travailler dans de pareilles conditions, en contact journalier avec le maître le plus accessible, le plus gai, le plus actif. Dès qu'il arrivait au laboratoire, c'était à qui lui parlerait de ses recherches, le consulterait sur tel point embarrassant de pratique ou de théorie. Les réponses ne se faisaient pas attendre et tout en poursuivant ses propres expériences, le maître donnait son avis à chacun. Souvent, quand le cas était difficile, on passait au tableau noir et alors il écoutait les questions, les objections du plus humble de ses élèves, puis prenant la parole à son tour levait les difficultés et jetait la lumière à pleines mains ».

Friedel n'avait pas l'éloquence de Wurtz, sa voix ne portait pas, il n'était point comme lui débordant de vie et de gaité, mais il était toujours d'humeur égale. Son visage était sympathique, son sourire bienveillant, plein de douceur et d'attirance.

Ladenburg, dans la notice qu'il lui a consacrée, retrace ainsi le rôle de Friedel au laboratoire de Wurtz : « Wurtz qui n'arrivait qu'à dix heures était habitué à nous trouver tous rassemblés. Sa première question était toujours adressée à Friedel et il ne faisait jamais une remarque de quelque importance sans que retentit aussitôt cet appel à travers le laboratoire : Où est ce bon Friedel? Non seulement parce que Wurtz éprouvait le besoin de faire part à Friedel de toute chose importante, mais aussi bien souvent parce que c'était l'aide de Friedel qu'il désirait. Wurtz, en raison de sa grande vivacité, avait fréquemment de petits accidents et c'était alors toujours Friedel qui, avec son calme et son habileté, devait réparer le dommage. Mais ce n'est pas seulement à Wurtz qu'il était attaché. Il était une aide pour tous au laboratoire et un conseiller fidèle, et aucun ne pouvait se vanter d'être aussi aimé que lui. Tous s'adressaient à lui dans les questions difficiles quand le patron n'était pas là, car tous, nous connaissions sa bonté inlassable, sa loyauté et son habileté extraordinaire ».

Cette mansuétude, cette bonté inlassable que Friedel avait avec ses collègues du Laboratoire et qui faisaient partie de lui-même, il les possédaient encore lorsqu'il fut, à son tour, directeur de son propre laboratoire et qu'il eut des élèves. On le voyait circuler entre les tables du laboratoire, vêtu d'une longue lévite blanche, coiffé d'un calot noir, suivant, avec le plus grand intérêt, les explications qu'on formulait, examinant la marche des opérations, les produits, donnant un encouragement et les explications nécessaires pour la suite du travail Souvent on le voyait, à la table d'émailleur, soufflant un ballon avec sa soudure latérale pour faciliter une distillation, l'élève ayant pris un ballon trop grand et n'ayant pas assez de hauteur de col, ou bien encore, si le produit était cristallisé on passait dans son laboratoire pour l'examiner au micros-

cope, et Friedel vous faisait voir l'homogénéité des cristaux ou leur dissemblance et complétait l'examen en lumière polarisée.

Dans sa modestie Friedel n'a jamais rappelé l'aide qu'il avait apportée aux travaux de son maître et ami Wurtz. Mais ses élèves savaient ce qu'ils lui devaient pour l'abandon, sans mesure, de ses idées et pour l'aide matérielle qu'il apportait à leurs travaux.

L'Homme.

Charles Friedel est né le 12 mars 1832, à Strasbourg. Son père, banquier dans cette ville, rue de l'Epine, était vivement intéressé par le mouvement scientifique ; c'est ainsi qu'il suivait les cours populaires de chimie théorique et pratique que la ville de Strasbourg avait organisés à cette époque et qu'il y remporta un prix en 1826.

La mère de Charles Friedel, Virginie Duvernoy, était la fille de Georges Duvernoy, célèbre zoologiste qui fut professeur au Collège de France où il remplaça Cuvier et au Muséum d'Histoire Naturelle. Il a donc pu recevoir de son ascendance les germes de la recherche scientifique et l'amour de la Science.

Charles Friedel fit ses premières études au gymnase protestant de Strasbourg ; c'était un élève studieux ayant des aptitudes égales dans toutes les matières. A la sortie du gymnase, il suivit les cours de la Faculté des Sciences, où Pasteur, tout jeune alors, enseignait la chimie et poursuivait ses recherches de cristallographie ; peut-être est-ce dans les leçons de cet homme illustre que Friedel a puisé cet amour pour la minéralogie et la chimie organique, qui devaient remplir sa vie scientifique. Il fit un court stage dans la banque de son père, qui vit bientôt que les occupations auxquelles il était astreint, ne suffisaient pas à satisfaire l'intelligence de son fils.

En 1851 il vint à Paris, vivre chez son grand-père maternel G. L. Duvernoy, professeur au Muséum d'Histoire Naturelle et il obtint sa licence de mathématique en 1854 et celle de sciences physiques en 1855. Tout en poursuivant ses études, il commença ses travaux de recherches au Muséum d'Histoire Naturelle en 1854 et déjà il est mordu par le démon de la Science. Il refuse la place d'assistant de minéralogie pour ne pas perdre de temps et en même temps qu'il suit les leçons de Sénarmont à l'Ecole des Mines, il entre le 10 novembre 1854, au laboratoire de Wurtz. Déjà la double voie qui va remplir sa vie scientifique est ouverte; la minéralogie et la chimie organique. Ne doit-on pas être frappé de cette activité débordante chez ce jeune homme, qui paraît si calme, faisant à la fois ses licences et travaillant aux laboratoires de Wurtz et de Dufrénoy.

Ses deux premières notes se rapportent à la minéralogie; elles datent de 1856, portant sur un cristal de diamant hémitrope et sur deux cristaux de zircon basés. Sa première note sur la constitution des acétones est de 1857.

Le Caractère.

C. Friedel était de haute taille, les épaules larges, d'allure souple, et il donnait l'impression d'un homme plein de force. Je ne l'ai

connu que vers 1885 et déjà ses cheveux et sa barbe étaient argentés. Son sourire était d'une douceur prenante et son humeur toujours égale. Hanriot, dans la notice qu'il lui a consacrée dans le *Bulletin de la Société Chimique*, nous retrace, en termes touchants, son affection pour sa famille, sa piété; il rappelle qu'appartenant depuis 1848 à l'Eglise réformée, il faisait partie de la Société des amis des pauvres, de l'Union chrétienne des jeunes gens dont il fut longtemps le président et dont il s'occupa jusqu'à la fin de sa vie et qu'il consacrait ses dimanches à visiter les pauvres.

C'était un esprit large et durant les longues années où j'ai vécu à ses côtés je ne l'ai jamais vu faire un acte de prosélytisme auprès de ceux qui n'étaient pas de sa religion, mais il remplissait ses devoirs avec simplicité. Je me souviens que, parfois, quand il conviait à dîner quelques-uns de ses élèves dans sa maison de la rue Michelet, son plus jeune fils, Jean, au moment de se mettre à table, récitait le *benedicite* et à la fin du repas les grâces que tout le monde écoutait debout.

Il était républicain et dans une affaire qui divisa la France il fut l'un des premiers à donner son opinion.

Ses convictions étaient inébranlables, mais il ne les exprimait jamais avec violence. Après la guerre de 1870, Ladenburg nous dit qu'il ne retourna jamais en Allemagne, quoiqu'il y eût des amitiés profondes, mais il ne cessa point ses relations avec les savants de ce pays et, comme Pasteur, il ne confondait pas la Science et la Patrie.

En 1872, il fonda, avec de Clermont, l'Ecole alsacienne destinée à l'éducation, en commun, de leur enfants, mais qui, sous l'impulsion active de Broeunig, son premier directeur, prit un grand essor, eut son heure de célébrité et la gloire de voir adopter, par l'Université, la majeure partie de ses programmes, lors de la réforme de l'enseignement secondaire.

Plus tard, il réussira grâce à ses efforts à obtenir la création d'une école de chimie industrielle ouverte, sans concours, à tous les hommes de bonne volonté, dans les locaux qu'il avait occupés pendant 12 ans dans la rue Michelet.

Il préconise l'alliance de la science et de l'industrie et au banquet annuel de la Société chimique c'est le leitmotiv de tous les discours.

Il organise avec le concours de MM. Scheurer-Kestner, Poirrier, Adrian, Suilliot, Expert-Bezançon et de bien d'autres, une section de Chimie Industrielle à la Société Chimique de Paris et si les communications industrielles, trop peu nombreuses, ne dounèrent qu'une vie éphémère à ladite section, elle n'en eut pas moins des résultats heureux, le rapprochement des scientifiques et des industriels, puis l'accroissement du nombre des membres de la Société Chimique, enfin la sécurité momentanée des finances, car Friedel entreprit, avec l'aide de Scheurer-Kestner, une souscription, auprès des industriels, qui rapporta près de 150.000 francs.

En 1870, il n'hésita pas à se séparer de sa famille qu'il envoya à Vernex (canton de Vaud) tandis qu'il restait à Paris mettant ses

connaissances de chimiste à la disposition du gouvernement de la défense nationale et servant dans la garde nationale.

Friedel était sans orgueil et sans morgue, mais il avait de la dignité et je lui ai entendu dire, alors qu'on le sollicitait de faire quelques démarches pour être nommé Commandeur de la Légion d'Honneur : Commandeur, quand on voudra, quémandeur, jamais.

La vie familiale.

Un an après la mort de son grand-père Duvernoy, Friedel épousa à Mulhouse, le 29 décembre 1856, Emilie Koechlin, fille d'un grand industriel de la région. Il en eut 5 enfants.

Jeanne, veuve de M. Berger-Levrault. Marie, morte en bas âge, Marguerite, veuve de M. Denis, historien, professeur à la Faculté des Lettres de Paris. Georges, inspecteur général des Mines en retraite, professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne de 1893 à 1907, directeur de cette école de 1907 à 1919, puis chargé de cours à l'Institut des Sciences géologiques de l'Université de Strasbourg et directeur de cet Institut depuis 1930; professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Strasbourg. Lucie, veuve de H. Bois, professeur à la Faculté protestante de théologie de Montauban, puis Doyen de la même Faculté, transférée à Montpellier.

La femme de Friedel mourut à Vernex, le 19 janvier 1871, alors qu'il était enfermé à Paris et, il n'en connut la triste nouvelle qu'après la capitulation ; ce fut une des douleurs les plus poignantes de sa vie. Deux ans plus tard, le 9 avril 1873, il épousait à Paris Mlle Louise Combes, fille du Directeur de l'Ecole des Mines : il en eut un fils, Jean, Maître de conférences de botanique à la Faculté de Nancy.

En 1856, Friedel fut nommé Conservateur de la collection minéralogique de l'Ecole des Mines, alors sous la direction de Dufrénoy, fonction qu'il conserva toute sa vie, s'occupant d'enrichir cette importante collection, satisfaisant ainsi un de ses goûts scientifiques. Il était à même de trouver des espèces nouvelles ayant à sa disposition les envois de matériaux qu'il devait examiner et au besoin classer. En 1866, il lui fut donné un petit laboratoire où il exécutait ses travaux de minéralogie et où il fit la majeure partie de ses importantes recherches sur les composés du silicium et sur le chlorure d'aluminium, comme je l'ai déjà dit.

Il succéda à des Cloizeaux, en 1871, comme Maître de conférences de minéralogie à l'Ecole Normale et en 1876 il devint, lors du décès de Delafosse, titulaire de la chaire de minéralogie à la Sorbonne.

Pasteur eût désiré le faire entrer à l'Institut dans la section de minéralogie, mais Friedel préféra attendre un peu plus longtemps et entrer dans la section de chimie où il pensait qu'il avait un rôle à jouer. Il n'attendit, du reste, que peu de temps car en 1878 il occupa le fauteuil de Regnault qu'il devait conserver pendant 21 ans.

En 1884, à la mort de Wurtz, il était désigné pour succéder à son illustre Maître, et il prit la chaire de chimie organique. Il devint à son tour le chef incontesté de l'Ecole de théorie atomique

et il eut un peu plus tard la joie de la voir enseignée dans tous les établissements d'enseignement supérieur.

Son laboratoire était alors dans les bâtiments provisoires de la rue Michelet, plus tard, quand les locaux de la Sorbonne furent enfin construits, il y entra avec ses élèves et il obtint, après de nombreuses démarches auprès des Pouvoirs Publics, la création de l'Ecole de Chimie qui eut son siège dans les laboratoires de la rue Michelet qu'il venait de quitter.

En 1899, sa santé s'était altérée. La mort de son neveu, Alphonse Combes, qui travaillait à ses côtés, vint aggraver son état, il fut obligé de demander un congé et pendant les vacances de Pâques il alla à Montauban chez sa fille, M[me] Bois, pour se reposer, mais son mal s'accentua et il s'éteignit sans souffrance le 20 avril au matin.

L'Œuvre.

Son rôle fut considérable dans l'évolution de la chimie.

Il fut avec Wurtz et Perrot un des premiers membres de la Société Chimique où il apporta son concours à la rédaction des extraits. Ses connaissances des langues anglaise et allemande qu'il parlait couramment facilitaient sa tâche bénévole. Plus tard, quand son Maître et ami Wurtz eut disparu, on le voyait assis toujours à la même place, ne manquant aucune des séances, prenant part aux discussions, soit pour en élucider un point, soit pour en montrer les conséquences, encourageant l'auteur s'il était jeune, et lui indiquant ce qui pouvait compléter son travail. Il a fait partie constamment du Conseil. Durant sa longue carrière, il fut quatre fois son président, et il était désigné pour l'être une cinquième fois en 1900.

Vice-Président de la Société Chimique en 1899, le Conseil, au moment de recevoir les chimistes de toutes les nations, était heureux de l'avoir comme Président, car sa renommée était universelle, aussi bien au point de vue scientifique qu'au point de vue industriel. Membre du jury des expositions de 1869, 1878 et 1889, il avait accepté la présidence de la classe des produits chimiques à l'exposition de 1900 et avait dirigé, en cette qualité, les travaux du comité d'admission quand la mort vint le surprendre (1).

(1) NOTICES NÉCROLOGIQUES :

BÉHAL, A., *Revue générale de Chimie pure et appliquée*, 1899, T. I, N° 5, p. 194.

CANNIZARRO, allocution prononcée à l'Académie Royale dei Lincei. *Revue gén. de Chimie pure et appliquée*, 1899. t. 1, N° 6, p. 257.

Alf. COSTA, *Accademia Reale delle Scienze di Torino*, 1899-1900.

J. M. CRAFTS, *Trans. of the Chemical Soc.*, 1900, vol. 77, p. 993..

A. J. FERREIRA DA SILVA, *Imprensa da Universidade Coimbro*, 1899.

Paul FREUNDLER, *Revue gén. de Chimie pure et appliquée*, 1899, T. 1, N° 5, p. 209.

HANRIOT *Bull. Soc. Chim.*, 1900, t. **23**, pagination spéciale.

Louis HENRY, *Académie Royale de Belgique* (Sciences), N° 5, 1899.

JAUBERT, *Rev. gén. de Chimie pure et appliquée*, 1899, T. I, N° 5, p. 198.

A. LADENBURG, *Ber. dtsch. chem. Ges*, 1900 [32], t. **19**, p. 1.

G. LEMOINE. *C. R.*, 1900, t. **31**, p. 205.

Max BAUER, *Central-Blatt für Mineralogie*, 1900, N° 2, p. 58.

Wurtz avait fondé en 1872 l'Association française pour l'avancement des sciences. Friedel en était au début l'un des membres les plus actifs, il assistait aux congrès avec sa famille et il en fut en 1882 le Président, à Nancy.

Le Congrès International de chimie avait chargé une Commission d'étudier la réforme de Nomenclature; Friedel en fut le président et en 1892, au mois d'avril, un Congrès se réunit à Genève qui le nomma président par acclamation et où furent établies les règles fondamentales applicables à la série acyclique. La série cyclique, restée en suspens, fut étudiée pendant de longues années, sous sa direction, par la Commission française qui en avait accepté la tâche et elle pensait aboutir en 1900; mais la disparition de son président coupa court à tout travail.

Friedel fut un des collaborateurs de Wurtz pour l'édition du Dictionnaire de chimie pure et appliquée et en devint le Directeur en 1884.

Il fit publier, dans les Actualités Chimiques, les conférences qu'il faisait faire par les élèves de son laboratoire sur des sujets importants ou par des chimistes qui l'approchaient.

En 1899, il fonda avec George F. Jaubert la Revue générale de Chimie pure et appliquée, à laquelle il prenait une part active: enfin, il a publié un volume sur la cristallographie et les notions fondamentales en minéralogie.

Son œuvre avait suscité l'admiration parmi les diverses sociétés chimiques du monde. L'Allemagne, la Belgique, la Grande-Bretagne, la Hollande, l'Italie, le Portugal, la Roumanie, la Russie, la Suède et la Suisse se l'attachèrent comme membre d'Honneur, comme correspondant ou associé (*a*).

La Royal Society lui décerna, en 1880, la médaille Davy et il reçut le diplôme D. C. L. de l'Université d'Oxford en 1894.

Il était officier de la Légion d'honneur depuis 1885 et fut Commandeur des Ordres de Saint-James du Portugal et de la couronne de Roumanie.

L'œuvre scientifique de Friedel est double, elle se rattache d'une part à la Chimie organique et, d'autre part, à la Minéralogie avec ses annexes, cristallographie et cristallophysique et il fut un Maître dans ces deux sciences; mais ses travaux de Chimie organique ont une portée plus considérable parce que certains d'entre eux ont été utilisés par les chimistes du monde entier et que les autres ont contribué à l'établissement de la théorie atomique.

(*a*) En 1876, la Chemical Society; en 1879, la Société Industrielle de Mulhouse; en 1880, la Société de physique de Genève; en 1882, la Société Royale de Turin; en 1883, l'Académie dei Lincei et aussi l'Académie de Munich; en 1890, l'Académie Royale de Lisbonne et la Société historique et naturelle de Maxon et la Société Antonio Alzato; en 1892, la Société Royale de Bruxelles, la Société de Chimie et de Physique de Bucarest, la Literary and philosophical Society de Manchester; en 1894, la Société allemande de Chimie, la Société Royale de Suède; en 1895, Membre correspondant de la British Association for the advancement of science, de la Société Royale de Saint-Pétersbourg, et en 1898, de la Société de Physique de Francfort.

Je ne puis dans le temps qui m'est dévolu que signaler dans ses travaux quelques-uns des points qui me paraissent les plus importants.

Il lui appartient, en collaboration avec Crafts, d'avoir abaissé, sinon rompu, la barrière qui existait entre les composés organiques et les composés minéraux, entre le Monde organique et le Monde minéral, en faisant rentrer le silicium, qui fait partie de tant de produits minéraux, dans des composés organiques où il tient la place du carbone, donnant naissance à des carbures, à des alcools, à des acides, comme si la molécule était purement carbonée.

Œuvre d'une haute portée philosophique puisqu'elle rapproche l'élément considéré comme indispensable à la vie, le carbone, de l'élément le plus répandu en minéralogie et qui semble avoir été dans beaucoup de cas le créateur d'un grand nombre de minéraux, le silicium. D'autre part, le carbone, à son tour, sous sa forme oxygénée prenant part, plus tard, à la genèse du Monde minéral.

L'œuvre de Chimie Organique de Friedel, qui a joué un rôle important dans la création de la chimie moderne, débute par un travail sur les acétones où il démontre la constitution de ces corps.

L'idée de Chancel qui considérait ces composés comme des aldéhydes combinés avec un radical alcoolique ne s'appuyait que sur des analogies plutôt pressenties que démontrées.

La combinaison des aldéhydes avec les bisulfites alcalins, trouvée par Bertagnini, et étendue par Limpricht aux acétones, la production des acétones mixtes que Williamson avait obtenues par la distillation des sels d'un mélange de deux acides gras, alors que ces mêmes sels distillés avec un formiate fournissaient les aldéhydes, étaient les preuves qui militaient en faveur de cette manière de voir, mais la question était loin d'être résolue et Kékulé dans son premier volume, emploie 5 formules différentes pour représenter l'acétone.

Friedel étudie l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétone où l'analogie entre les aldéhydes et les acétones avait été méconnue ; on connaissait bien le chlorure de benzylidène obtenu par Cahours en partant de l'aldéhyde benzoïque, mais cette réaction appliquée aux acétones n'avait fourni que des dérivés monochlorés. Il obtient avec l'acétone ordinaire un chlorure $C^3H^6Cl^2$ qu'il désigne sous le nom de méthylchloracétol, isomérique avec le chlorure de propylène et comparable au chlorobenzol (*) ($C^6H^5CHCl^2$), et en même temps le propylène chloré C^3H^5Cl, produit de dédoublement du précédent, car, on peut l'obtenir, en partant du premier, par l'action de la potasse alcoolique et il en confirme la constitution en montrant qu'il fournit avec le brome les mêmes produits de réaction $C^3H^5ClBr^2$ et C^3H^4ClBr que le propylène chloré, préparé par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure de propylène.

La conclusion de son travail — la production, par l'action du perchlorure de phosphore sur les acétones, de deux corps chlorés renfermant le même nombre d'atomes de carbone que le corps générateur et point d'oxygène — démontre que les acétones ne

(*) Chlorobenzol était le nom attribué au chlorure de benzylidène.

sont pas pour les aldéhydes ce que les éthers proprement dits sont pour les alcools, mais que l'acétone ordinaire appartient à la série propylique et que dans sa formation à l'aide de l'acide acétique on a le droit de voir une véritable synthèse en entendant, par ce mot. une complication du noyau de carbone qui constitue la partie essentielle des composés organiques.

Il montre que la formation synthétique des acétones mixtes découvertes par Williamson est générale et qu'elle s'applique aussi bien aux acides de la série aromatique qu'à ceux de la série grasse et il découvre le méthylbenzoyle, l'acétophénone, qui entre les mains de Graebe, d'Emmerling et d'Engler, leur donnera plus tard l'indigo.

Il électrolyse un mélange d'acétone et d'eau, rendu conducteur par l'acide sulfurique, et il caractérise la production d'acides acétique et formique.

Vient ensuite une œuvre d'une importance considérable qui le conduit à la découverte des alcools secondaires et qui, un peu plus tard, par la découverte des alcools tertiaires faite par Wurtz et désignés, par lui, sous le nom de pseudo-alcools formera la classe complète des alcools primaires, secondaires et tertiaires.

Wurtz avait hydrogéné, par l'action de l'amalgame de sodium, l'oxyde d'éthylène et avait obtenu l'alcool éthylique et il n'avait point étendu cette réaction aux aldéhydes, pensant que la soude, produite dans la réaction, les résinifierait.

Friedel tente cette réaction avec l'aldéhyde benzoïque et le transforme en alcool correspondant, l'alcool benzylique, ce qui, au moment considéré, était un procédé commode et avantageux de le préparer. C'était la première fois que l'obtention d'un alcool à partir d'un aldéhyde était réalisé; il obtient cette même réaction avec le valéral. On sait que cette découverte est devenue d'un emploi courant dans les laboratoires.

Il étend cette réaction à l'acétone, et comme il a établi la constitution de cette dernière, celle de l'alcool isopropylique s'en déduit sans hésitation, l'une étant CH^3-CO-CH^3, l'autre sera nécessairement CH^3-CHOH-CH^3 et il en conclut que cet alcool n'est pas l'homologue véritable de l'alcool propylique, qu'il ne peut pas donner, comme les alcools de la série normale, un acide de même teneur en carbone et que par oxydation il régénérera l'acétone, cette dernière étant en réalité son aldéhyde. Toutes ces conclusions sont vérifiées par les faits et les prévisions théoriques de Kolbe relatives aux alcools secondaires réalisées.

La comparaison de l'alcool isopropylique avec l'alcool propylique de Berthelot, obtenu par hydratation du propylène au moyen de l'acide sulfurique, tendait à les faire considérer comme identiques et ce dernier annonça, peu après, qu'il avait obtenu de l'acétone par l'oxydation de son alcool.

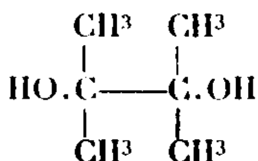
Friedel montre, que de ses travaux, il résulte que très probablement le propylène répond à la formule CH^3-CH=CH^2, que le chlorure de propylène doit avoir pour formule de constitution :

CH^3-CHCl-CH^2Cl, le glycol propylique : CH^3-CHOH-CH^2OH, que l'acide lactique devient CH^3-CHOH-CO^2H ce qui est vérifié d'ail-

leurs par la synthèse de Wislicenus et il termine en disant : « Nous ne poursuivrons pas plus loin ces conséquences qui sont d'une grande importance pour le contrôle des théories de constitution déduites de l'atomicité. »

En même temps que l'alcool isopropylique, l'hydrogénation de l'acétone fournit la pinacone par la fixation de 1 atome seulement d'hydrogène sur une molécule d'acétone et par doublement du groupe monatomique ainsi formé. La pinacone avait été découverte par Fittig dans la réaction du sodium sur l'acétone et étudiée par Stædeler, mais ces deux chimistes avaient méconnu sa nature et son mode de formation.

Friedel en fait un glycol et lui donne la formule qu'on lui attribue aujourd'hui :



Il trouve que la déshydratation fournit la pinacoline qui lui donne par l'action du perchlorure de phosphore un chlorure isomérique avec le chlorure d'hexylène; plus tard, en collaboration avec Silva, il hydrogène la pinacoline et la transforme en alcool pinacolique fondant à 4° qui régénère par oxydation la pinacoline et leur donne en même temps un acide isomérique de l'acide valérianique qu'ils considèrent comme identique à l'acide triméthylacétique de Boutlerow. Ce savant suppose que la pinacoline est une acétone $(CH^3)^3{\equiv}C\text{-}CO\text{-}CH^3$ et il appuie son opinion par la synthèse de ce corps par l'action du chlorure de triméthylacétyle sur le zinc-méthyle.

Mais Friedel n'est pas convaincu et c'est surtout l'obtention d'un chlorure identique, obtenu, d'une part, par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur la picanone et, d'autre part, par l'action du perchlorure de phosphore sur la pinacoline qui l'empêche de se rendre à l'évidence des faits.

Et nous concevons facilement son hésitation : il s'était produit, dans la déshydratation de la pinacone en pinacoline, l'arrachement d'un groupement méthyle qui s'était fixé sur un atome de carbone contigu et il y avait eu, en un mot, ce que nous appelons aujourd'hui : transposition moléculaire.

C'était le premier phénomène de cet ordre qui se présentait et il était pour ainsi dire impossible de concevoir, à ce moment, qu'une réaction pareille put se produire à aussi basse température. Et, nous pensons aujourd'hui que si des faits de cet ordre s'étaient produits en grand nombre à cette époque, ils auraient enlevé toute espèce de confiance pour l'établissement de la constitution des corps, qui commençait seulement à prendre naissance, et aurait probablement retardé l'évolution de la chimie, quoique la première synthèse organique, celle de l'urée faite par Woehler, soit due, précisément, à une transposition moléculaire mais qui n'était pas du fait du carbone.

C'est la constitution de la pinacone établie par Friedel et l'obten-

tion de la pinacoline qui ont permis de conclure à la transposition moléculaire dans cette dernière et le nom de Boutlerow doit y être associé.

On sait combien, dans ces derniers temps, cette notion s'est étendue : comment elle a permis d'obtenir des corps nouveaux et parfois de les préparer. Il convient d'y rattacher, entre autres, les noms de Blaise et Tiffeneau.

Ses travaux sur l'acide lactique faits en commun, d'une part avec Machuca et d'autre part avec Wurtz, sont d'un grand intérêt.

Etudiant les dérivés bromés de l'acide propionique et des acides bromo- et di-bromobutyriques, il prépare avec le premier l'acide lactique, identique à celui des fermentations, par l'action de l'oxyde d'argent sur l'acide bromopropionique et le même réactif lui donne avec l'acide bromobutyrique un acide butyllactique différent de celui de Wurtz et de celui de Staedler et il obtient, par l'action de l'ammoniaque sur le même acide bromobutyrique, un homologue de l'alanine.

En collaboration avec Wurtz il étudie les anhydrides de l'acide lactique et montre le mécanisme de leur formation, les obtenant soit par l'action de l'éther chloropropionique sur les lactates alcalins, soit par l'action de la lactide sur les éthers lactiques; il put, même, préparer par un procédé analogue, des anhydrides mixtes de l'acide succinique et de l'acide lactique.

Parmi ses travaux il en est un qui est remarquable à plus d'un titre. Il est un peu l'effet du hasard mais ce hasard ne peut être recueilli que par un homme assez attentif pour l'observer et pour en comprendre tout l'intérêt.

Friedel se proposait de préparer un groupement fonctionnel nouveau $\left(CH^2<^{Cl}_{OH}\right)$ qui pouvait se comparer en quelque sorte au groupement caractéristique des chlorures d'acide $(COCl)'$, et d'autre part au groupe $(CH^2Cl)'$; comme il ne pouvait opérer avec l'alcool méthylique qui par l'action du chlore donne une réaction explosive, il choisit l'oxyde de méthyle et il condense, dans un mélange réfrigérant, les gaz qui proviennent de la réaction.

La partie qui ne s'est point volatilisée lui fournit le corps qu'il cherchait, l'oxyde de méthyle monochloré, qui est le type d'un acétal mixte et il observe qu'au contact de l'eau il se dissout et qu'au bout d'un certain temps on peut retirer de la dissolution du chlorure non altéré, pendant qu'une partie s'est transformée en aldéhyde formique, alcool méthylique et en acide chlorhydrique.

Le chlorure traité par l'acétate de potassium fournit le dérivé acétique correspondant et ce nouveau corps, sous l'influence de l'ammoniaque comme, au reste, le dérivé chloré primitif, fournit l'hexaméthylénamine ; ce sont là les résultats brillants de l'œuvre entreprise, mais maintenant voici le hasard qui a demandé une perspicacité hors ligne pour être recueilli et une hauteur de vue admirable pour être formulé.

Il examine les gaz condensés et il rencontre, dit-il, une combinaison intéressante d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique et, plus loin, il ajoute « il est naturel d'admettre que l'oxygène, outre

ses deux atomicités principales, possède deux atomicités supplémentaires, qui servent à fixer l'acide chlorhydrique » et il termine en disant : « Nous pensons aussi que ces vues ont jeté un jour nouveau sur la manière dont on peut comprendre l'existence de ces nombreuses combinaisons qui ne rentrent pas dans les lois de l'atomicité ordinaire : les combinaisons de sels, l'eau de cristallisation, certains périodures et bien d'autres ».

Cette idée était un peu révolutionnaire au moment considéré, non pas le fait que l'oxygène peut devenir, comme il le dit, tétratomique mais parce qu'il était dans cette combinaison, lui l'élément électropositif, par excellence, devenu électronégatif c'est-à-dire basique puisqu'il se combine avec un hydracide. Et cette théorie, reprise plus tard par Baeyer sous le nom d'oxonium, va se faire jour dans un grand nombre de composés.

On doit encore mentionner ses travaux sur l'éthérification faite en collaboration avec Crafts. Il montre que les alcools, à chaud, déplacent celui qui est combiné sous forme d'éther et les auteurs y font intervenir la notion de masse; les éthers des acides polybasiques se comportent de même. Ce procédé est encore, à l'heure actuelle, utilisé industriellement pour la préparation de certains éthers.

Il montre enfin que les éthers réagissent les uns sur les autres. Dans un autre mémoire Friedel voulant se rendre compte de l'action, dite de présence, des hydracides, en particulier de l'acide chlorhydrique, dans l'éthérification, suppose qu'il se forme transitoirement un chlorure d'acide qu'on ne peut isoler, parce que l'eau ou l'alcool en présence, le décomposent, au fur et à mesure de sa formation, et il imagine pour démontrer sa façon de voir, de faire réagir le gaz chlorhydrique sur l'acide benzoïque en présence d'anhydride phosphorique et il obtient ainsi le chlorure de benzoyle en forte quantité.

Ses travaux sur les combinaisons du silicium, faits pour une part avec Crafts, et pour une autre avec Ladenburg sont dans son œuvre d'une haute portée philosophique et Friedel écrit que : « Nous avons rencontré des analogies remarquables avec le silicium et le carbone, analogies plus étroites que ne pouvait le faire prévoir le simple fait que ces éléments sont tétratomiques. Nous avons réussi à obtenir des corps dans lesquels un atome de silicium joue le même rôle que ferait un atome de carbone et que l'on peut appeler composés organiques du silicium à un autre titre que les éthers siliciques » ; plus loin il dit encore « que la découverte de l'hexaiodnre de silicium et de ses dérivés a montré que le silicium jouit encore, comme le carbone, de la propriété de se saturer partiellement lui-même et qu'il peut servir à construire des édifices moléculaires compliqués, comme l'élément organique lui-même ».

L'origine des travaux de Friedel et de ses collaborateurs sur ce sujet était la détermination du poids atomique du silicium. Berzélius admettait le chiffre 21 malgré l'opinion de Dumas. La considération des volumes de vapeur à la suite des théories de Gerhardt, avait conduit les chimistes qui ont suivi ses traces à adopter le chiffre 28.

Mais les travaux de Wöhler et Buff et d'Isidore Pierre ne pou-

vaient s'exprimer d'une façon correcte avec le poids atomique Si = 28,

Le point de départ des travaux de Friedel fut l'action du chlorure de silicium sur l'éther silicique découvert par Ebelmen qui le formulait $SiOC^4H^5O$ (Si = 7, O = 8, C = 6, H = 1) et que Gerhardt écrivait encore $Si^4(C^2H^5O)^4$.

Il trouve que le remplacement successif et par quarts des groupements éthoxylés par le chlore prouve la quadrivalence du silicium et l'obtention de dérivés mixtes méthyl-éthylique et méthyl-amylique suffisaient à démontrer que le poids atomique du silicium était 28.

Puis c'est l'analogie du silicium avec le carbone qu'il va démontrer en collaboration avec Crafts et Ladenburg.

Il prépare des corps analogues aux carbures saturés en faisant réagir le zinc-méthyle et le zinc-éthyle sur le chlorure de silicium et il les désigne sous les noms de silicopentane et de siliconpremier étant peu maniable à cause de sa très grande volatilité.

Ce sont des corps dont la stabilité est comparable à celle des carbures saturés pouvant être impunément chauffés avec la potasse ou traités par l'acide sulfurique.

Le chlore les attaque en donnant des produits de substitution dans les chaînes carbonées et il en obtient avec le dérivé monochloré l'alcool silicononylique en passant par l'éther acétique et en le saponifiant.

Il obtient un éther oxyde correspondant, l'oxyde de silicium triéthyle.

Il prépare le silicichloroforme, le siliciiodoforme et il le transforme en dérivé triéthoxylé analogue à l'éther de Kay, il établit la formule du mercaptan trichloré correspondant et enfin obtient l'anhydride siliciformique.

A la même série se rattache l'éther de Kay $C^2H^5.Si{\equiv}(OC^2H^5)^3$ très stable, qu'il faut chauffer au-dessus de 200° avec l'acide azotique pour l'attaquer, et qui saponifié par la potasse concentrée et chaude, fournit un acide faible : l'acide silicopropionique $C^2H^5.Si{\lessgtr}^{O}_{OH}$.

Il développe ensuite ce qu'il désigne sous le nom de série éthylique du silicium, c'est-à-dire celle où deux atomes de silicium sont unis entre eux comme les deux atomes de carbone dans la série de l'éthane ; là, encore, il obtient par l'action du zinc éthyle sur l'hexaiodure de silicium qu'il a découvert, l'hexaméthyl-disilicium, analogue aux carbures saturés, le dérivé hexa-éthoxylé, correspondant, et enfin par hydrolyse l'hydrate de l'acide silico-oxalique.

On voit quelle triple maîtrise il fallait avoir en chimie théorique, en chimie minérale et en chimie organique pour résoudre de tels problèmes ; peut-être de ces travaux en sortira-t-il un jour quelque application médicale, au moment où le rôle de la silice colloïdale semble devoir prendre place dans la thérapeutique ?.

Méthode de Friedel et Crafts au chlorure d'aluminium.

De tous les travaux de C. Friedel, celui fait en commun avec Crafts sur l'emploi du chlorure d'aluminium a été le plus fructueux, car il a permis d'obtenir un très grand nombre de corps dans la série cyclique dont beaucoup étaient inconnus ; il a été utilisé par les chimistes du monde entier et l'est encore.

Devant la fécondité de la méthode, Baeyer la comparait à une baguette de fée donnant à chaque chimiste ce qu'il désire.

Il faudrait une série de conférences pour retracer même dans ses grandes lignes cette œuvre, je ne pourrai qu'en faire une esquisse qui sera très incomplète, laissera de côté des points importants et qui ne me permettra pas de rendre à ceux qui ont utilisé cette méthode la part qu'ils y ont prise.

Friedel a divisé ce travail en trois parties : la première contient l'action des divers chlorures, bromures et iodures alcooliques sur les carbures aromatiques en présence du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'aluminium.

La seconde envisage l'étude des divers composés obtenus par simple addition en présence du même réactif : oxygène, soufre, acide sulfureux, composés organiques etc...

La troisième renferme les études sur l'action décomposante qu'exerce le chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures simples ou complexes.

Le premier mémoire date de 1874 (1) et Friedel en collaboration avec Crafts voulait transformer le chlorure d'amyle en iodure correspondant, suivant la méthode de Gustavson, qui consiste à faire réagir le chlorure organique avec l'iodure d'aluminium ; mais au lieu d'employer ce dernier tout préparé, ils ajoutèrent au chlorure les quantités nécessaires d'iode et d'aluminium pour faire l'iodure d'aluminium. Il se produisit une action très vive qui ne donna pas l'iodure cherché. ils trouvèrent que l'iode pouvait être supprimé et observèrent un dégagement d'acide chlorhydrique de l'ordre de grandeur de l'élimination totale du chlore du produit organique et l'idée leur vint qu'en opérant en présence d'un hydrocarbure cyclique, avec le chlorure d'aluminium, le dérivé halogéné gras pourrait fournir l'halogène et le carbure cyclique l'hydrogène avec formation d'un carbure mixte dont Zincke avait donné des exemples de cet ordre en employant la poudre de zinc et dont le mécanisme n'était pas expliqué, mais fécond (2). En opérant avec le benzène, ils obtinrent l'amylbenzène. Ils étudièrent méthodiquement la réaction avec le chlorure de méthyle et le benzène et ils obtinrent ainsi les dérivés mono-, di-, tri-, tétra-, penta- et hexa-substitués. Ces di-, tri- et tétra-dérivés peuvent exister sous des formes isomériques et MM. Ador et Rillet puis Jacobsen les isolèrent.

Les chlorures homologues réagissent de même et si l'on opère avec un dérivé déjà substitué du benzène, ils fournissent de nouveaux produits renfermant, suivant les dérivés utilisés, des car-

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1874 (2), t. 21, p. 442 ; *Ann. de chim. et de Phys.*, (avril 1884) (6), t. 1.

(2) Zincke, *D. ch. G.*, t. 4, p. 298.

bures benzéniques ayant des chaînes latérales les plus diverses comme des méthylisopropylbenzènes, méthylpseudobutylbenzènes, diméthylpseudobutylbenzènes. Ces derniers carbures découverts ultérieurement ont donné des dérivés trinitrés constituant des muscs artificiels.

Les dérivés halogénés des chaînes latérales des carbures cycliques se comportèrent de même.

Le chlorure de benzyle fournit, avec le benzène, le diphényiméthane que Zincke avait obtenu par l'action de la poudre de zinc sur les mêmes produits, mais la réaction de Friedel et Crafts avait une régularité beaucoup plus grande, et elle fut étendue par eux aux homologues du benzène : le chlorure de benzylidène leur fournit le triphénylméthane que l'on peut du reste, par la même méthode, préparer en partant du chloroforme et du benzène.

En résumé les dérivés halogénés au même atome de carbone dans les composés acycliques ou dans les chaînes latérales des composés cycliques remplacent leurs atomes d'halogènes par des restes de carbures cycliques sous l'influence du chlorure d'aluminium.

Seuls le tétrachlorure de carbone et le phénylchloroforme s'arrêtent au triphénylméthane, le dernier atome de chlore n'étant pas remplacé dans ces deux cas par un reste phényle et ne conduisant pas au tétraphénylméthane.

Les dérivés halogénés sur deux atomes de carbone, réagissent de même, ainsi, le chlorure d'éthylène donne avec le benzène le diphényléthane.

Les hydrocarbures non saturés éthyléniques ou acétyléniques réagissent sur les carbures cycliques, probablement par fixation préalable d'acide chlorhydrique, pour donner l'éthylène, par exemple, l'éthylbeuzène, l'acétylène, le phényléthylène (styrolène).

Les travaux de Roux, de Louise, d'Adam, ont montré que le naphtalène, l'anthracène, le fluorène et en général les hydrocarbures cycliques obéissent aux mêmes lois. Au contraire, les corps cycliques renfermant dans le noyau de l'azote, de l'oxygène ou du soufre, ne présentent point de telles réactions.

Appliquée aux chlorures d'acides de la série grasse, la même méthode va fournir à Friedel et Crafts avec les carbures cycliques des cétones mixtes; les chlorures d'acides de la série cyclique conduiront aux cétones cycliques dont le premier terme est la benzophénone ; elles pourront être symétriques ou non, suivant les chlorures et les carbures que l'on mettra en œuvre.

Les chlorures d'acides bibasiques acycliques donneront des dicétones à part le premier terme, le chlorure de carbonyle, qui fournira la benzophénone ou ses homologues; le chlorure de phtalyle qui est en majeure partie dissymétrique donne le diphénylphtalide dont la constitution a été établie par Baeyer dans son travail sur la constitution des phtaléines.

Il n'y a pas que les dérivés halogénés qui soient capables de réagir sur les carbures cycliques en présence du chlorure d'aluminium et Friedel va les examiner : l'oxygène, en présence du benzène, lui donne le phénol; le soufre, le mercaptan, le sulfure correspondant et en même temps le bisulfure de diphénylène $(C^6H^4)^2S^2$; l'anhydride

carbonique donne les acides ; l'anhydride sulfureux donne avec le benzène l'acide phénylsulfinique; le chlorure de sulfuryle, le chlorure de cyanogène, le chlorure de soufre, les anhydrides d'acides bivalents, les carbures non saturés, tous ces composés donnent des réactions nettement caractérisées.

Il n'est pas possible dans le si court espace de temps qui m'est dévolu de mentionner tous les corps que la méthode de Friedel et Crafts a permis de préparer, c'est, je crois la méthode la plus féconde trouvée jusqu'ici en Chimie Organique elle a été utilisée et elle l'est encore, comme je l'ai déjà dit, par les chimistes du monde entier.

Son application a conduit à préparer des parfums, des produits pharmaceutiques, des matières colorantes, etc...

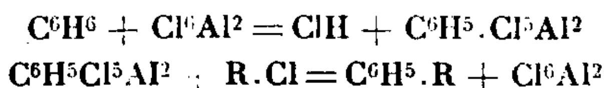
Mais ce n'est pas tout, si le chlorure d'aluminium jouit de la propriété de permettre d'obtenir par des réactions simples des molécules de plus en plus complexes, il possède encore celle de ramener, par dégradation, à un état plus simple, des molécules complexes et Friedel et Crafts se proposaient de publier un troisième mémoire sur ce sujet et qui n'a pas paru. Voici quelques-uns des faits qu'il a publiés et qui rentrent dans ce troisième chapitre.

Les combinaisons aromatiques sont généralement assez stables, mais elles sont décomposées quand on les chauffe à haute température avec le chlorure d'aluminium. La naphtaline est attaquée très aisément et donne du benzène et un excellent rendement en hydrures de naphtalène. Le triphénylméthane donne du toluène et du benzène. Le benzène lui-même donne du diphényle et d'autres produits.

L'action du chlorure d'aluminium sur certains pétroles les conduisit à trouver l'élimination du soufre qu'ils contiennent.

Friedel, en collaboration avec Gorgeu, montre que l'hexane normal se décompose sous l'influence du chlorure d'aluminium à basse température en donnant naissance surtout à du pentane, à très peu de butane et à une certaine quantité de produits de condensation.

La théorie, qu'il a donnée de l'action, pour ainsi dire catalytique, du chlorure d'aluminium a été très féconde entre ses mains. Il supposait qu'un atome d'hydrogène des chaînes cycliques était remplacé par un reste de molécule de chlorure d'aluminium qui était régénéré par l'action d'une molécule de dérivé halogéné. Il l'a étayée en préparant le phénylaluminium qui réagit en présence des chlorures organiques comme le chlorure d'aluminium lui-même en présence du benzène. Elle a été un peu modifiée, du reste à son instigation, et il en est souvent ainsi de toute théorie. Il représentait le chlorure d'aluminium par Cl^6Al^2 dont il avait, dans une longue étude faite avec Crafts, déterminé le poids moléculaire par la densité de vapeur et l'équation des réactions se formulait avec le benzène par exemple :



$$C^6H^6 + Cl^6Al^2 = ClH + C^6H^5.Cl^5Al^2$$
$$C^6H^5Cl^5Al^2 + R.Cl = C^6H^5.R + Cl^6Al^2$$

Le point faible de ia théorie est que l'on n'a pas pu isoler le dérivé organique chloroaluminique mais elle explique tous les faits avec une grande facilité.

Or voici un incident qui va modifier sa formule :

Au cours de ses recherches très longues sur le sujet et qu'il ne pouvait accomplir seul ou avec le concours de son entourage, Friedel avait donné à une personnalité chimique qui ne travaillait pas dans son laboratoire, un sujet de thèse qui comportait l'étude de l'action du chlorure d'acétyle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. La dite personnalité, après un très long temps n'aboutit à aucun résultat, Friedel reprit, un peu plus tard, cette réaction qui le conduisit comme je l'ai dit à la synthèse des cétones mixtes, conformément à ce qu'il avait prévu; mais il observe que les rendements, dans le cas considéré, sont mauvais, que la quantité d'acide chlorhydrique qui se dégage est de beaucoup supérieure à celle correspondant à l'acétophénone formée et il suppose que le chlorure d'aluminium a pu réagir sur le chlorure d'acétyle. il confie à son neveu, Alphonse Combes, qui travaillait à ses côtés, le soin d'élucider le problème. De là est sorti ce magnifique travail sur l'acétylacétone si bien accompli et si bien exposé et qui constitue une des plus belles pages de la chimie organique.

Mais des résultats de ce travail deux points touchaient à la théorie de Friedel, le premier est relatif au poids moléculaire du chlorure d'aluminium.

Combes en effet isole, au cours de son travail, un produit bien cristallisé, incolore, l'acétylacétonate d'aluminium distillant à 314-315° à la pression ordinaire sans altération et dont il détermine la densité de vapeur qui le conduit à la formule $Al(C^5H^7O^2)^3$. Il en conclut, après avoir rappelé les travaux de Nilson et Petterson (1), que la formule du chlorure d'aluminium doit être Cl^3Al et que si la densité de vapeur de ce dernier ne cadre pas avec cette formule c'est qu'il y a association, les molécules chimiques n'ayant pas pris leur complète liberté à la température considérée (1889).

La formule de Friedel devenait donc $C^6H^5.Cl^2Al$.

Le second point est relatif à l'action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'acétyle. Il montre que les composés acycliques sont capables de réagir sur le chlorure d'aluminium comme, au reste, lui même l'avait observé avec le chlorure d'amyle mais on ne peut aller plus loin, le mécanisme de la réaction est inconnu et la réaction de Combes ne l'éclaire pas, non plus que les combinaisons signalées par Gustavson (2) de l'éthylène avec le chlorure d'aluminium et agissant comme catalyseur sur les composés cycliques, et je pense que, pour l'enseignement, il convient de conserver l'hypothèse de Friedel et Crafts en faisant la correction relative au chlorure d'aluminium.

Il faut encore, dans son œuvre, rappeler ses contributions à la stéréochimie, ses travaux sur les acides camphoriques, sur le

(1) Nilson et Petterson, *Zeit. f. phys. Chem.*, 1887, t. 1, p. 459.

(2) Gustavson, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 34, p. 164; *Jahresbericht*, 1885, p. 723.

paradéhyde et le métaldéhyde dont il fait deux isomères cis et trans, sur les hexachlorures de benzène de Meunier, dont la forme cristalline de l'isomère trans cadre avec celle déduite de sa formule et l'autre cis possède une symétrie plus élevée que celle déduite de la même considération. Il trouve que, dans ce dernier cas, il y a eu association cristalline qui la fait apparaître comme cubique mais qui en réalité doit rentrer dans les formes pseudocubiques décrites par Mallard.

Il démontrait par cela même qu'il n'y avait pas de relation absolue entre la forme cristalline et celle déduite de la constitution chimique, que certaines molécules cristallines peuvent avoir par association une symétrie plus élevée que celle que l'on prévoit mais n'ont pas de symétrie inférieure.

Dans cette esquisse trop courte, je n'ai pu que retracer une partie de son œuvre, en chimie organique, elle suffira j'espère à faire comprendre quelle en est la grandeur et l'importance.

Parmi la pléiade de chimistes illustres qui ont vu le jour en Alsace, trois d'entre eux out particulièrement contribué par leurs théories et leur travaux à l'établissement de la Chimie moderne. Gerhardt, Wurtz et Friedel et l'on est frappé de voir combien la pensée humaine, même appuyée des faits, met de temps à s'imposer, comme une vérité possible. Le chimiste partant d'un fait connu ou qu'il découvre conçoit uue hypothèse et elle est un guide pour de nouveaux travaux et il la conserve aussi longtemps qu'elle est féconde, sinon il la rejette. Mais ce qui reste c'est le travail accompli dont les résultats demeurent immuables dans les conditions où il l'a effectué et qui sont des vérités.

Charles Friedel, dans la chimie, inaccessible à la majeure partie du Monde, a été un Maître incontesté, et la simplicité de cette cérémonie, qui réunit une partie de sa famille, de ses élèves, de ses disciples et de ses admirateurs, cadre avec la simplicité de son existence; il n'en apparaît que plus grand. La dignité de sa vie, son labeur incessant qui a apporté une aide puissante à l'agrandissement du domaine de la Chimie, dont le rôle est essentiel dans l'évolution mondiale, sont des exemples que l'on peut présenter à l'admiration de tous pour qu'ils soient suivis.

SUR L'ŒUVRE MINÉRALOGIQUE de Charles FRIEDEL

par A. LACROIX (*),
Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences

Messieurs,

Quand, tout récemment, M. le Président de la Société chimique m'a demandé de venir ici retracer devant vous l'œuvre minéralogique de Charles Friedel, j'ai saisi avec empressement cette occasion de me faire l'interprète des minéralogistes, en témoignant de leur haute estime et de leur admiration pour l'illustre chimiste qui, à côté de l'œuvre admirable, purement chimique, dont vous venez d'entendre retracer éloquemment les grandes lignes, a réalisé un ensemble de recherches par quoi il s'est placé au premier rang de ceux qui, dans notre pays, ont bien mérité de la science des minéraux.

Ses travaux minéralogiques ont consisté, non pas en observations sur le terrain, mais en recherches de laboratoire, consacrées à la description, à la chimie, à la physique des corps cristallisés, naturels ou artificiels; beaucoup de ses recherches procèdent non pas d'un plan général concerté, mais de circonstances en rapport avec sa carrière, aussi est-il nécessaire, tout d'abord, de rappeler les diverses étapes de celle-ci, en ce qui concerne la minéralogie.

Dès son enfance, Charles Friedel a été attiré par les minéraux dont il avait fait une petite collection. A peine avait-il achevé ses études secondaires qu'il suivit à la Faculté des Sciences de Strasbourg les cours de Daubrée, et aussi ceux de Pasteur. Il vint ensuite à Paris pour préparer ses licences à la Sorbonne; il habitait au Jardin des Plantes dans la maison de Buffon, chez son grand-père maternel, L. Duvernoy, professeur de zoologie au Muséum d'histoire naturelle. Un collègue de celui-ci, Dufrénoy, professeur de minéralogie, ne tarda pas à apprécier les aptitudes scientifiques et le caractère sympathique du jeune étudiant; or Dufrénoy était en même temps directeur de l'Ecole des Mines et, dès 1854, il offrit à Friedel une place de préparateur à cette école, auprès de H. de Senarmont, son successeur dans la chaire de minéralogie. Mais Friedel était occupé dans le laboratoire de Wurtz, aussi n'accepta-t-il pas cette proposition flatteuse, mais deux ans plus tard, il était nommé Conservateur des collections de minéralogie de cette même école.

Il devenait ainsi le collaborateur immédiat de Henri de Senarmont qui allait avoir sur lui une influence directrice comparable à celle qu'exerçait déjà Wurtz, mais dans une discipline différente. Friedel l'a déclaré lui-même dans la préface de son *Traité de minéralogie* publié en 1893 :

(*) Conférence faite devant la Société Chimique le 9 Juin 1932.

« J'ai puisé une bonne partie du goût très vif que j'ai eu et conservé pour la minéralogie dans l'enseignement de H. de Senarmont et dans un contact journalier, de près de dix ans, avec ce savant distingué, d'un esprit si haut en même temps que si sûr et si pondéré, toujours prêt à encourager les premiers essais de ceux qui désiraient cultiver la science. »

Ce ne fut que dix ans plus tard que Friedel obtint à l'Ecole des Mines un petit laboratoire, d'où sont sortis tant de travaux intéressants et qu'il n'a jamais quitté, même quand il fut mieux pourvu ailleurs.

Maître de Conférences à l'Ecole normale supérieure, en 1871, en remplacement de A. des Cloizeaux, il succéda, en 1876, à Delafosse dans la chaire de minéralogie de la Sorbonne pour abandonner cette situation, en 1886, et remplacer son maître Wurtz, en qualité de professeur de chimie organique.

Comme, à l'Ecole des Mines, Friedel ne se contentant pas de classer les minéraux de la collection confiée à sa garde, était en contact continu avec les élèves, on voit que c'est 44 années de sa vie qu'il a consacrées, d'une façon plus ou moins directe, à l'enseignement de la minéralogie.

Toux ceux qui l'ont approché, et j'ai eu la bonne fortune d'être de ce nombre, ont conservé un souvenir reconnaissant et ému de la façon dont il se dévouait à ses élèves, même occasionnels, leur donnant, sans compter, son temps, ses conseils, ses encouragements, leur apprenant aussi, par son exemple de chaque jour, la grandeur et la haute portée morale de la recherche scientifique, consciencieuse et désintéressée.

***

Vous venez de voir que Ch. Friedel a eu, pendant de très longues années, la direction de la grande et belle collection minéralogique de l'Ecole des Mines. Il a pris beaucoup de soin à son arrangement et il y a trouvé matière à une partie de ses études sur les minéraux ; une autre a été alimentée par les ingénieurs lui apportant des matériaux à leur retour de mission. C'est ainsi qu'il a été amené à la découverte de quatre espèces minérales nouvelles.

Il a dédié la première à son maître Wurtz ; la wurtzite avait été rencontrée dans une collection recueillie en Bolivie par les frères Grandidier. C'est un sulfure de zinc hexagonal, hémimorphe, dimorphe de la blende cubique tétraédrique et isomorphe du sulfure de cadmium (greenockite) ; sa découverte fut faite au moment où Henri Sainte-Claire Deville et Troost obtenaient, par fusion ignée, ce même sulfure hexagonal et que Sidot en reproduisait une variété douée d'une magnifique phosphorescence et dont Friedel fit l'étude physique.

La même collection lui a fourni un arséniate basique de zinc qu'il a dédié à G. J. Adam, conseiller-maître à la Cour des Comptes : possesseur d'une très grande collection de minéraux que Friedel eut le plaisir de voir donner plus tard à l'Ecole des Mines. La mesure des cristaux d'*adamine* a permis de montrer l'isomorphisme

de ce minéral avec l'olivénite et la libethénite, arséniate et phosphate de cuivre; Friedel a insisté sur ce que c'était là le premier exemple d'isomorphisme d'un sel de zinc et d'un sel de cuivre, apportant une preuve cristallographique de la diatomicité de ces métaux et d'autres encore, admise jusqu'alors (1866), principalement à cause de leur chaleur spécifique.

La *delafossite* est un minéral moins brillant, provenant d'Ekaterinburg et trouvé dans les collections de l'Ecole des Mines et du Muséum. C'est un métaferrite de cuivre retrouvé, plus tard, dans l'Arizona.

Enfin, plus importante est la *carnotite*, décrite en collaboration avec Cumenge qui l'avait rapportée de l'Ouest américain; c'est un vanadate hydraté d'uranium et de potassium, en poudre jaune, imprégnant des grès sur de vastes étendues. La carnotite constitue un minerai de radium qui fut activement exploité jusqu'au jour où la découverte des gisements uranifères du Katanga mit à mal toute autre exploitation.

Il me faut signaler maintenant une série d'études chimiques ayant pour objet la détermination de la composition de minéraux déjà connus, mais provenant de gisements nouveaux. Elles ont permis parfois d'en préciser la formule. Tels sont les cas d'un tellurure d'or et d'argent (*petzite*) de l'Asie mineure; de l'hydrate de magnésium (*brucite*) du Piémont; d'un carbonate hydraté de magnésium, la *nesquéhonite*; de la *friedélite*, chlorosilicate de manganèse dédié à notre collègue et provenant des Hautes-Pyrénées; enfin de la *dawsonite* de Toscane, le seul carbonate naturel connu renfermant de l'aluminium.

Ch. Friedel a fait encore la découverte intéressante de quantités variables d'ammoniac dans une zéolite, l'*apophyllite*, de divers gisements.

L'analyse d'un péridot, ayant servi aux Canaques de la Nouvelle-Calédonie à faire des pierres de fronde, a été son seul contact avec la chimie des roches. Il s'agit, en effet, d'une *dunite* renfermant les célèbres gisements de nickel et de chrome de notre colonie lointaine.

Les altérations des *agates* et des *silex* ont arrêté l'attention de Friedel; ce sont, en effet, des produits que les directeurs de collections de minéralogie ont souvent l'occasion d'examiner. Il a montré qu'il s'agit là d'une dissolution partielle d'un mélange d'opale et de quartz cryptocristallin; elle est déterminée par l'action de l'eau pure ou alcaline et la patine de certains silex a été imitée par l'action prolongée d'une dissolution alcaline.

Notons enfin que Ch. Friedel a rédigé, en collaboration avec son ami G. Salet, les articles minéralogiques du Dictionnaire de chimie de Wurtz et qu'il y a mis une note personnelle en établissant ou en rectifiant les formules chimiques, souvent vieillies, d'un grand nombre de minéraux.

Quelques travaux ne se rapportant pas à la chimie ont été consacrés à diverses questions minéralogiques.

Vers 1875, Ch. Friedel a examiné une collection d'échantillons rapportés de la Nouvelle-Calédonie par l'ingénieur des mines Heurtau; il y a remarqué la *glaucophane*, alors peu connue, sem-

blable à celle de l'île de Syra, et montré l'analogie de cette amphibole avec la *gastaldite*, qui venait d'être découverte dans le Piémont. Il a étudié aussi les minéraux accompagnant le diamant de l'Afrique australe, les diamants et les saphirs de l'Australie.

Le don fait à l'Ecole des Mines d'un bloc du célèbre fer météorique de Cañon Diablo l'a conduit à la démonstration directe et définitive de la présence du diamant dans ce fer extra-terrestre qui a fait ensuite l'objet des travaux de Moissan et a amené celui-ci à tenter la synthèse de ce minéral.

En collaboration avec Berthelot, il a analysé le fer météorique de Magura; le diamant y avait été signalé, mais il n'a pas été retrouvé par ces observateurs. Par contre, ils y ont rencontré du quartz. Quant aux cubes formés par de petites lames de graphite enchevêtrées et que depuis lors on a appelées *cliftonite*, ils semblent bien n'être que des pseudomorphes de diamant.

Friedel a effectué quelques travaux minéralogiques purement cristallographiques 1,2; sa première étude, qui lui avait valu l'amitié de Dufrénoy, a été consacrée à la description d'une macle du diamant.

Il a décrit de curieux allongements suivant un axe ternaire ou quaternaire d'octaèdres de *magnétite*, recueillis dans les fentes de la domite du Puy Chopine. La description cristallographique de la *guejarite*, sulfo-antimoniure de cuivre, décrit comme nouveau par Cumenge, lui a permis de montrer l'identité de ce minéral avec la *chalcostibite* (wolfsbergite).

Dans les beaux cristaux de quartz obtenus par synthèse, et dont il va être question plus loin, il a observé une macle nouvelle de ce minéral, où les axes verticaux des deux cristaux sont croisés à 90°.

Engel avait obtenu de fort petits cristaux de *soufre*, en évaporant la solution chloroformique du précipité obtenu en traitant une solution d'hyposulfite de sodium par l'acide chlorhydrique concentré. Friedel a montré qu'il s'agit là de rhomboèdres très aplatis, uniaxes et négatifs; cette nouvelle variété de soufre est isomorphe du tellure et de la forme rhomboédrique du sélénium.

Ch. Friedel pensait que les chimistes ne doivent négliger aucune des propriétés physiques des corps et que la forme cristalline est parmi les plus importantes de celles-ci; il ne suffit pas pour caractériser un sel, de dire qu'il cristallise en prismes, en houppes, voire même en boules. Ch. Friedel a donné un exemple, malheureusement bien rarement suivi en France; on lui doit, en effet, des notes sur les formes géométriques du fluosilicate de magnésium, du *p*.dibromobenzène, de l'azotite de baryum et du camphre monobromé, de l'acétate de benzhydrol, de la quercite, de la cinchonamine et encore de très nombreuses déterminations cristallographiques de corps organiques que l'on trouve dans des mémoires de ses élèves et de ses collègues.

* * *

Quel que soit l'intérêt des recherches qui viennent d'être brièvement esquissées, elles doivent céder le pas à celles relatives à la

synthèse minéralogique. Celles-ci ont été entreprises dans des buts variés, les unes pour établir ou vérifier la véritable constitution de minéraux imparfaitement connus au point de vue chimique, les autres pour chercher à éclairer le mode de formation de certains minéraux dans la nature.

La méthode utilisée a toujours été la même, mais assouplie aux conditions particulières qu'il voulait réaliser. A la même époque, Fouqué et Michel-Lévy poursuivaient des synthèses sur les minéraux et les roches, par la fusion purement ignée ; Hautefeuille s'ingéniait à en effectuer d'autres à l'aide de minéralisateurs volatils ou de flux. Friedel a employé des réactions, à l'aide de l'eau et sous pression, à des températures variées ; c'est une méthode employée déjà avec succès par H. de Senarmont et Daubrée, mais qu'il a perfectionnée.

Je ne vois dans l'œuvre de Friedel qu'une seule exception à l'emploi de cette méthode, c'est sa synthèse de la *martite*, ayant reproduit la transformation de la magnétite octaédrique en hématite rouge par simple oxydation à l'aide d'un chauffage à l'air libre.

Difficile pour soi, Friedel a cherché toujours à obtenir dans ses expériences synthétiques le produit cherché sous forme de cristaux nets et il n'était véritablement satisfait du résultat que lorsqu'il pouvait transporter ces cristaux sur son goniomètre.

Voyons donc les principales de ces synthèses, en commençant par celles ayant eu pour objet la connaissance de la composition chimique exacte du minéral étudié.

Une série de minéraux ont été reproduits en tubes scellés ordinaires, à des températures variant, en général, entre 150 et 180° C. Pour ces expériences, Friedel a eu pour collaborateur Ed. Sarasin.

La *hopéite* était autrefois un minéral extrêmement rare, incomplètement défini par Brewster ; en 1879, Des Cloizeaux en ayant trouvé un cristal dans la collection d'Haüy et ayant déterminé ses constantes cristallographiques et ses propriétés optiques, en confia un fragment à Damour ; celui-ci montra qu'il est formé d'anhydride phosphorique et d'oxyde de zinc. En faisant réagir ces corps, en tube scellé, Ch. Friedel et Ed. Sarasin ont obtenu le phosphate tribasique à quatre molécules d'eau, ayant la forme cristalline du minéral naturel. Celui-ci a été découvert depuis en grande quantité et en gros cristaux, à Broken Hill (Rhodésie), dans une grotte creusée au milieu de minerais de zinc ; la hopéite et d'autres minéraux résultent de l'attaque de ces minerais par des phosphates d'origine animale.

Les minerais séléniés de Cacheuta, dans la République Argentine, sont parfois recouverts d'un enduit de petits cristaux bleus. Damour avait montré qu'ils sont constitués par un sélénite de cuivre dont les formes cristallines furent décrites par Des Cloizeaux : c'est la *chalcoménite*. Friedel et Sarasin ont fait voir que des cristaux très nets ayant la même forme que ceux de la nature peuvent être obtenus en chauffant une solution de sélénite de sodium et de sulfate de cuivre entre 130 et 200° C. Leur composition est celle du sélénite de cuivre à 2 molécules d'eau.

En 1891, Mallard et Cumenge avaient décrit, sous le nom de *boléite*, de superbes cristaux cubiques d'un bleu foncé, provenant

des mines de cuivre de Boléo. Associés à ces cubes, et parfois régulièrement groupés sur leurs faces, se trouvent aussi des cristaux quadratiques plus petits et d'un bleu plus clair. Mallard les avait appelés *cumengéite*. M. Georges Friedel a, plus tard, complété l'étude optique de ces deux espèces et discuté leurs relations mutuelles, mais, au début, une certaine incertitude régnait sur leur composition chimique exacte, bien que l'on sut que ce sont des oxychlorures de cuivre et de plomb avec parfois de l'argent.

Ch. Friedel a montré, par l'analyse et par la synthèse, que la boléite diffère de la cumengéite par la présence constante et nécessaire de l'argent. Leur synthèse se fait facilement par la mise en contact d'une solution de chlorure de cuivre avec de l'hydrate de plomb, et éventuellement de l'hydrate d'argent, suivant l'espèce que l'on veut obtenir. Le précipité fourni n'est que cryptocristallin, mais le procédé du tube fêlé de A. C. Becquerel fournit des cristaux très nets.

Voyons maintenant les synthèses de minéraux dont la constitution chimique n'était pas discutée. Ch. Friedel et Ed. Sarasin ont obtenu en cristaux nets, la *phosgénite*, par réaction, en tube scellé du carbonate et du chlorure de plomb, la *leadhillite*, par l'action de l'acide sulfurique sur le carbonate de plomb : la *libethénite*, par celle de l'acide phosphorique sur le sulfate ou l'azotate de cuivre ; l'*atacamite*, par l'action, à 250° C. d'une solution de perchlorure de fer sur le protoxyde de cuivre.

Une dernière synthèse a été effectuée, mais à froid, celle de la *mellite*. Ch. Friedel et J. M. Crafts avaient, tout d'abord, obtenu l'acide mellique par l'oxydation de l'hexaméthylbenzène, au moyen du permanganate de potassium. En collaboration avec J. Balsohn, Ch. Friedel fit ensuite réagir, dans un tube fêlé, du mellate de potassium ou de sodium sur une solution neutre de chlorure d'aluminium. La mellite se forme ainsi en jolis octaèdres quadratiques, semblables à ceux que le minéral possède dans les lignites où on le rencontre.

Enfin, nous arrivons à la partie la plus originale de l'œuvre synthétique de Ch. Friedel, celle pour quoi il a utilisé des températures voisines de 500° C. Pour cela, le simple tube scellé était insuffisant ; il a fallu imaginer autre chose. Un tube épais en acier, garni intérieurement d'un tube de cuivre ou de platine, est obturé par un bouchon de cuivre ou de platine, appuyé sur les bords du tube intérieur et fortement pressé sur celui-ci ; ce tube d'acier est fermé à l'aide d'un couvercle de même métal et de trois fortes vis permettant d'écraser une rondelle de cuivre, de façon à obtenir une fermeture hermétique.

Avec cet instrument, Ch. Friedel et Ed. Sarasin ont obtenu, tout d'abord, en 1879, de très beaux cristaux de *quartz*, en chauffant, en présence de l'eau et à une température inférieure au rouge, de l'alumine précipitée, de la potasse et un excès de silice gélatineuse. Après un chauffage de moins de 24 heures, tout ou partie de la silice a été transformé en cristaux de quartz limpides, isolés ou enchevêtrés, présentant les formes et les particularités des faces

des cristaux naturels, ils étaient assez gros pour pouvoir être mesurés au goniomètre. Ce résultat était comparable à celui obtenu antérieurement par Daubrée par la décomposition du verre, mais ici les cristaux étaient infiniment plus gros.

En augmentant les quantités d'alumine et de potasse, les expérimentateurs obtinrent des cristaux de feldspath, *orthose*, avec des formes particulièrement nettes, présentant même parfois les macles de Manebach et de Baveno. La substitution de la soude à la potasse a permis d'obtenir l'*albite* ou l'*analcime*, suivant les conditions de l'expérience. Ces résultats ont une grande portée générale, car, dans la nature, il est bien certain que, pour nombre de gisements, le quartz, les feldspaths alcalins, les zéolites ont pu ainsi se former à l'aide de solutions alcalines.

Le même dispositif a fourni la *calcite* en gros rhomboèdres basés, par réaction du carbonate et du chlorure de calcium à 500°.

Ceux qui fréquentaient occasionnellement le laboratoire de l'Ecole des mines étaient surpris d'entendre sans cesse parler d'un certain Jacob que l'on ne voyait jamais. Jacob n'était autre chose que le tube dont il vient d'être parlé; il avait été plaisamment baptisé ainsi par Sarasin un jour où il lui donnait à manger sa bouillie de silice et d'alumine, précipitées, rappelant l'aspect de la bouillie des enfants et ce nom lui était resté. Ce tube était chauffé dans une cave, les expériences ne chômant guère, l'on descendait souvent du laboratoire porter sa nourriture à Jacob. Et voilà pourquoi les visiteurs ne le voyaient jamais.

Pour terminer, il me reste à vous parler des dernières recherches synthétiques effectuées, de 1890 à 1891. Charles Friedel eut la joie de les réaliser avec son fils aîné, Georges, brillant ingénieur au Corps des mines qui, après avoir collaboré avec son père, a continué son œuvre dans la même direction, puis s'est engagé avec succès dans des voies nouvelles.

Dans les expériences précédentes, les expérimentateurs avaient fait réagir, les uns sur les autres les éléments entrant dans la constitution des minéraux dont la reproduction était envisagée; afin de se rapprocher davantage de la nature, dans ces nouvelles recherches, Ch. et Georges Friedel ont fait réagir des solutions alcalines sur des minéraux déjà formés et ils ont choisi pour cela un minéral lui-même riche en alcalis, le mica muscovite.

Les expériences ont été faites à la température de 500° C, le chauffage étant maintenu plus longtemps que dans les cas précédents, pendant plusieurs jours.

Dans une première série d'expériences, ils ont fait réagir sur le mica des alcalis et des silicates alcalins; ainsi ont été obtenus des cristaux d'une *néphéline* sodique et potassique, d'*orthose*, de *leucite*, ou tout au moins d'un minéral quadratique de même composition, puis de *sodalite*, quand le chlorure de sodium était ajouté à la solution. La substitution du sulfate de sodium au chlorure a permis d'obtenir la *noséane*; celle du carbonate de sodium au sulfate, un minéral du groupe de la *cancrinite*. Enfin l'action de la chaux et du chlorure de calcium sur le mica a donné l'anorthite cristallisée.

Le grand intérêt de ces expériences a été de se rapprocher des conditions naturelles ; elles permettent, par exemple, de comprendre le mode de genèse des nombreux minéraux silicatés, chlorés, sulfatés, carbonatés qui se forment au Vésuve, par autopneumatolyse, dans les fentes des coulées de lave leucitique et par l'action des fumeroles alcalines à haute température, sur les produits plus anciens du volcan accumulés par les phénomènes explosifs. Ce n'est évidemment pas un mica qui a été transformé dans ce volcan, mais les expériences apportent des vues précieuses sur le mécanisme vraisemblable du phénomène.

Avant de quitter les questions de minéralogie chimique, si bien traitées par Friedel, je voudrais rappeler que parmi ses recherches de chimie pure, il en est qui ont une importance capitale pour les minéralogistes. Il s'agit des travaux sur les composés du silicium qui ont contribué à fixer d'une façon définitive l'atomicité et le poids atomique de ce métalloïde. Pendant longtemps, à la suite de Berzelius, ce poids atomique semblait être 21 et l'on écrivait SiO^3 la formule de la *silice*, d'une importance si capitale dans la constitution des minéraux. Ch. Friedel et Crafts ont montré définitivement que cette formule est SiO^2 et le poids atomique 28, que le silicium se comporte comme un élément tétratomique se substituant parfois au carbone.

Notons enfin que parmi les composés du titane étudiés par Friedel et J. Guérin, il faut citer le *sesquioxyde de titane* rhomboédrique, isomorphe des sesquioxydes d'aluminium et de fer, c'est-à-dire du corindon et de l'hématite.

* * *

Il me reste à passer en revue des recherches d'un tout autre ordre effectuées par Ch. Friedel qui avait puisé dans le commerce de H. de Senarmont un vif intérêt pour les relations des propriétés physiques des cristaux et de leur symétrie.

Dès 1860, il aborde l'étude des propriétés électriques des cristaux conducteurs. Marbach venait de montrer que les cristaux de *pyrite* et de *cobaltine*, minéraux parahémiédriques, présentent deux variétés possédant des propriétés thermo-électriques de signe opposé. Charles Friedel prouve que le problème est compliqué par la structure de ces cristaux; fréquemment leur surface n'est pas homogène, certaines parties sont lisses, d'autres présentent des stries d'orientation géométrique déterminée. Ces particularités sont dues à l'existence de macles, à d'intimes enchevêtrements d'individus possédant une thermo-électricité de sens différents; une telle structure rappelle celle des cristaux de quartz, formés par le mélange de cristaux droits et de cristaux gauches. Friedel a fait voir ainsi que, malgré les apparences, il ne s'agit pas là de pyro-électricité. Des expériences effectués sur le *cuivre gris* et la *chalcopyrite*, minéraux présentant l'hémiédrie tétraédrique, l'avaient conduit tout d'abord à penser qu'ils sont pyro-électriques. Des observations ultérieures l'ont amené à conclure que des phénomènes pyro-électriques ne peuvent, en réalité, se produire dans les

cristaux de ce type de symétrie que si leur échauffement n'est pas uniforme.

En 1879, Ch. Friedel aborde l'étude de la pyro-électricité des minéraux non conducteurs; il le fait à l'aide d'une méthode nouvelle, qu'il avait imaginée dans le but d'étudier des phénomènes thermo-électriques développés au contact des corps conducteurs et des corps isolants et de chercher s'il existe une relation entre eux et la symétrie de ces derniers.

Un petit hémisphère de cuivre, relié à un électromètre, est chauffé dans une étuve, puis sa face plane est placée successivement sur deux faces, taillées normalement à l'axe de pyro-électricité supposé du minéral considéré. L'électromètre indique le dégagement d'électricité dû à l'échauffement et celui-ci est de signe contraire aux deux extrémités du cristal. Cette méthode a permis, en particulier, de déceler la pyro-électricité dans le *quartz*, la *topaze*, la *blende*.

Hankel avait annoncé déjà que le *quartz* est pyro-électrique, mais le sens du dégagement électrique observé par lui aux extrémités d'un axe binaire était inverse de celui trouvé par Ch. Friedel.

Ce dernier, en collaboration avec son préparateur Jacques Curie, put montrer les causes de ce désaccord. Si l'on chauffe uniformément un cristal de quartz dans les conditions précitées, il ne dégage pas d'électricité; dans ses expériences initiales, l'hémisphère de cuivre étant placé au milieu des faces, les bords de celles-ci étaient à une température moins élevée, il en résultait une compression de la partie chauffée et par suite un dégagement d'électricité par *piézo-électricité*. Dans les expériences de Hankel, les conditions étaient renversées, les bords de la face étant plus chauds que la partie centrale, celle-ci était soumise à une tension.

Ch. Friedel et Jacques Curie ont montré ensuite que la *boracite* est pyro-électrique au-dessous de 265° C. et ne l'est plus à une température supérieure; en outre, quand on refroidit un cristal porté à haute température, l'on constate qu'à 265° C. se produit un brusque et violent dégagement d'électricité. Ces observations sont d'un grand intérêt, car Mallard avait montré, à l'aide des propriétés optiques, que cette température critique est celle d'une transformation moléculaire de la boracite, orthorhombique, avec macles complexes, au-dessous de 265° C., cubique au-dessus; sa structure intime devient alors en rapport avec sa symétrie extérieure qui est cubique et tétraédrique.

Enfin, en collaboration, encore, avec Jacques Curie, puis avec un autre de ses élèves, Arnaud de Gramont, Ch. Friedel a fait voir par l'exemple de la *topaze* et de la *scolésite* que la pyro-électricité fournit un moyen précieux d'étude des macles des cristaux présentant cette propriété.

Je viens de prononcer le mot de *piézo-électricité*, il ne faut pas oublier que c'est dans le laboratoire de Friedel, et certainement avec ses conseils, qu'ont été entrepris les beaux travaux de Jacques et de Pierre Curie, d'où est sortie la découverte, puis la connaissance plus approfondie, de cette importante propriété qui, depuis lors, a pris le développement que l'on sait dans la physique

moderne. Ainsi ont été acquises des notions précieuses ayant permis de définir les conditions de symétrie nécessaires et suffisantes, l'absence de centre de symétrie, pour l'existence de la pyro- et de la piézo-électricité dans les corps cristallisés.

***

Laissez-moi enfin rappeler, pour terminer, quel fut le rôle de premier plan joué par Charles Friedel dans la création et le développement de la *Société minéralogique de France*, à laquelle le Conseil d'Etat a imposé le titre de *Société française de minéralogie*, lors de sa reconnaissance d'utilité publique.

Dans la seconde moitié du siècle dernier, les préoccupations chimiques et physiques avaient pris dans la minéralogie une telle importance que ceux qui s'y intéressaient sentirent le besoin de se grouper.

Sur l'initiative de A. Des Cloizeaux et de Ch. Friedel, des réunions préliminaires eurent lieu, en 1878, chez F. Pisani, puis à la Sorbonne, où fut élaboré le projet de constitution d'une Société minéralogique. Friedel offrit son laboratoire de la Faculté des Sciences pour la séance inaugurale du 11 avril. La Société naissante s'y trouva si bien qu'elle y resta pendant tout le professorat de Friedel et qu'elle y est encore, ses successeurs, Hautefeuille, puis M. Wallerant, ayant considéré comme un précieux héritage cette tradition de cordiale hospitalité. Ainsi a pris naissance une symbiose à bénéfice réciproque qui, par ce temps de difficultés matérielles, pourrait, avec fruit, être imitée par bien des sociétés savantes, le laboratoire acquérant ainsi, gratuitement une bibliothèque sans cesse enrichie, la Société jouissant d'une belle demeure, sans avoir à connaître les affres d'un coûteux loyer. Elle peut, par suite, consacrer toutes ses ressources à ses publications.

Rarement société savante naquit sous de tels auspices; je n'ai pas oublié l'étonnement et l'émotion éprouvés, il y aura bientôt un demi-siècle, quand, jeune étudiant débarqué de ma province, j'ai pénétré pour les premières fois dans la peu lumineuse salle de travaux pratiques de minéralogie, située dans une des antiques maisons de la rue Saint-Jacques annexées à la vieille Sorbonne. Là, autour d'une longue table, étaient rangés les maîtres les plus éminents de la minéralogie d'alors et quelques-uns de ceux des sciences voisines, revêtus, comme c'était la mode en ces temps lointains, de cérémonieuses redingotes : A. Daubrée, A. Des Cloizeaux, A. Damour, Alfred Cornu, Fizeau, Charles Friedel, F. Fouqué, E. Mallard, A. de Lapparent, Hautefeuille, A. Michel-Lévy, pour ne citer que quelques-uns de ceux qui ne sont plus. Mais, dans cette succursale et antichambre de l'Académie des sciences, les débutants et les inconnus étaient vite rassurés, car l'accueil reçu était à la fois cordial et allégé de tout formalisme.

Chacun avait sa place favorite et respectée. A la droite du président, était concentré le groupe le plus intimidant, celui des cristallographes et des physiciens. Wyrouboff s'y distinguait par sa fougue, sa bruyante intransigeance, son amour du paradoxe et de

la bataille. Quand l'ordre du jour était trop mince, on se tournait vers lui et, comme il avait toujours, dans son laboratoire, quelque bocal en gestation de cristaux et, dans l'esprit, quelque travail récent à pourfendre, aussitôt il dressait sa haute taille, prenant et gardant longtemps la parole, jouant avec verve son discours à l'aide de sa longue tête osseuse et ses grands bras, autant qu'avec la parole. C'était l'époque où Mallard poursuivait ses mémorables recherches dont Wyrouboff se faisait l'écho, aussi les cristaux pseudosymétriques et particulièrement les pseudocubiques, l'isomorphisme et le polymorphisme faisaient-ils le fond de discussions sans cesse renouvelées. Ch. Friedel, toujours présent, intervenait fréquemment pour donner le ton et ramener à la mesure, soulignant parfois son opinion d'un sourire doucement ironique, à peine esquissé.

A gauche, se massaient les chimistes, puis les naturalistes et les fervents de la pétrographie naissante, considérés alors comme des parents pauvres par les géologues et surtout par les cristallographes. C'est de ce côté de la barricade, et tout près du président, qu'était la place de Friedel; on y remarquait, dès le premier abord, sa belle tête encadrée de neige, respirant la droiture, la noblesse et la fermeté de caractère et aussi la bienveillance. Il s'intéressait à tout et à tous, encourageait les jeunes initiatives, prodiguait à ceux qui le consultaient les trésors de sa science et de ses précieux conseils.

C'est ainsi que j'aime à me le rappeler. Tous ceux de ses confrères de la Société française de minéralogie qui l'ont connu, et encore ceux qui sont moins anciens, se joignent à moi pour s'associer à l'hommage que vous avez voulu rendre à ce grand savant et à ce grand cœur.

TRAVAUX MINÉRALOGIQUES de Ch. FRIEDEL.

Bibliographie.

1. 1856. Sur un cristal de diamant hémitrope, *in Traité de minéralogie*, de Dufrénoy, 2e éd., t. II, p. 92.

2. — Sur deux cristaux de zircons basés, *Ann. mines* (5), t. II, p. 626.

3. 1860. Sur la pyroélectricité dans les minéraux bons conducteurs de l'électricité, *L'Institut*, 28e année, p. 420.

4. 1861. Sur le dimorphisme du sulfure de zinc, *C. R.*, t. LII, p. 983 et *Bull. Soc. Chim.*, t. III, p. 250.

5. — Sur une blende hexagonale, *Bull. Soc. Chim.*, t. II, p. 64.

6. 1865. Isomorphisme des arséniates de zinc et de cuivre, *Bull. Soc. Chim.*, t. IV, p. 2.

7. 1866. Sur l'adamine, nouvelle espèce minérale, *C. R.*, t. LXII, p. 692 et *Bull. Soc. Chim.* t. V, p. 433.

8. — Sur les cristaux de sulfure de zinc, obtenus par M. Sidot *C. R.*, t. LXII, p. 1001 et *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 321.

9. — Sur la constitution de quelques silicates complexes, *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 402.
10. 1867. Sur la forme des cristaux de fluosilicate de magnésie, *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, p. 97.
11. 1869. Sur la forme cristalline de la benzine bibromée, *Bull. Soc. Chim.*, t. II, p. 38.
12. — Sur les propriétés pyroélectriques des cristaux bons conducteurs de l'électricité, *Ann. chim. phys.* (4), t. XVII, p. 79 à 95.
13. 1872. Sur l'isomorphisme entre le nitrate de sodium et le spath d'Islande, *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 482.
14. 1873. Sur une combinaison naturelle des oxydes de fer et de cuivre, et sur la reproduction de l'atacamite, *C. R.*, t. LXXVII. p. 211.
15. — Sur la delafossite, *Bull. Soc. Chim.*, t. XX, p. 99 et *Bull. Assoc. avanc. Sc.*, session de Lyon, p. 384.
16. — Sur un tellurure naturel d'or et d'argent, *Bull. Soc. Chim.*, t. XX, p. 481.
17. — Sur la reproduction de la tridymite, *Bull. Soc. Chim.*, t. XX, p. 532.
18. — Analyse de minerais de tellure, *C.R. Assoc. franç. avanc. Sc.*, session de Lyon, p. 254.
9. 1874. Sur les relations pouvant exister entre les propriétés thermoélectriques et la forme cristalline, *C. R.*, t, LXXVIII, p. 508, et *Assoc. franç. avanc. Sc.*, session de Lyon, p. 215.
. — Sur l'altération des agates. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXII, p. 100 et *C. R. Assoc. franç. avanc. Se.*, session de Lille, p. 391.
. — Sur l'oxychlorure et le sesquioxyde de titane, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXII, p. 481 (En collaboration avec J. Guérin).
1875. Sur la forme cristalline de l'azotite de baryum, *Bull. Soc. Chim.*. t. XXV, p. 49.
— Sur la forme cristalline du camphre monobromé, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXV, p. 50.
— Snr l'identité de la gastaldite et du glaucophane, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXV, p. 146.
— Sur la production des phosphates et arséniates de cuivre et de zinc cristallisés artificiels, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXV, p. 482 (En collaboration avec E. Sarasin).
875. Sur quelques altérations des agates et des silex. *C. B.*, t. LXXXI, p. 979 et *Ann. Chim. et phys.* (5), t. VII, p. 540.
76. Sur des cristaux de fer oxydulé présentant une déformation singulière, *C. R.*, t. LXXXIII, p. 996.
- Sur la thermoélectricité produite au contact d'un corps bon conducteur et d'un corps mauvais conducteur de l'électricité, *C. R. Assoc. franç. avanc. Sc.*, session de Clermont, p. 249.
Sur quelques combinaisons du titane, *C. R.*, t. LXXXII, p. 509; *Ann. Chim. phys.* (5), t. VIII, p. 24; *Bull. Assoc. franç. avanc. Sc.*, session de Nantes, p. 430 (En collaboration avec J. Guérin.
Histoire de la minéralogie, *Revue scientifique*, t. II, p. 505.
Analyse de l'adamine du Laurium, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. I, p. 31.
Sur un diopside artificiel, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. I, p. 106.
Sur la pyroélectricité dans la topaze, la blende et le quartz, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. II, p. 31 et *Neues Jahrb. Mineral.*, p. 585.

34. — Sur les houppes des cristaux polychroïques, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. II, p. 78.
35. — Reproduction artificielle du quartz cristallisé, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. II, p. 113 et *Ball. Soc. Chim.*, t. **XXXI**, p. 481 (En collaboration avec E. Sarasin).
36. — Sur le soufre triclinique, *Bull. Soc. Chim.*, t. **XXXII**, p. 114.
37. — Sur la composition de la hopéite, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. II, p. 153.
38. — *Ibid. Bull. Soc. Chim.*, t. **XXXII**, p. 114 (Eu collaboration avec E. Sarasin).
39. — Sur la libethénite artificielle, *Ball. Soc. franç. Minéral.*, t. II, p. 157 et *Neues Jahrb. Minéral* (Bd. 2, Ref.), p. 153.
40. — Sur la production artificielle d'une matière feldspathique, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. II, p. 158.
41. — Sur les minéraux associés au diamant dans l'Afrique australe. *Bull. Soc. franç. Mineral.*, t. II, p. 197.
42. — Sur la forme cristalline de la guéjarite, *Bull. Soc. franç Minéral.*, t. II, p. 203.
43. 1880. Sur un silicate artificiel ressemblant à l'orthose, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. III, p. 25.
44. — Reproduction des minéraux, *Revue scientifique*, t. **XIX**, p. 242.
45. 1881. Sur la reproduction par voie aqueuse du feldspath orthose, *C. R.*, t. **XCII**, p. 1374 et *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **IV**, p. 171 (En collaboration avec M. Sarasin) et *Neues Jahrb. Minéral.*, p. 154.
46. — Sur la production artificielle de la mellite, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **IV**, p. 26 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **XXXV**, p. 227 (En collaboration avec M. Balsohn).
47. — Sur un nouveau gisement de dawsonite (hydro-carbonate d'aluminium et de sodium), et sur la formule de ce minéral, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **IV**, p. 28 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **XXXV**, p. 227.
48. — Reproduction de la phosgénite, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **IV**, p. 175 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **XXXVI**, p. 65 (En collaboration avec M. Sarasin) et *C. R. Assoc. franç. avanc. Sc.*, session d'Alger. p. 394.
49. — Sur la reproduction de la chalcoménite, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **IV**, p. 176, et *Bull. Soc. Chim.*, t. **XXXVI**, p. 65 (En collaboration avec M. Sarasin).
50. — Forme cristalline du sélénite de cuivre, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **IV**, p. 225 (En collaboration avec M. Sarasin).
51. — Sur la forme cristalline de l'acétate de benzhydrol, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **IV**, p. 228.
52. — Sur la reproduction artificielle du feldspath et de la tridymite, *Bull. Soc. Chim.*, t. **XXXVI**, p. 65 (En collaboration avec M. Sarasin).
53. 1882. Synthèse de la leadhillite, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **V**, p. 121 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **XXXVII**, p. 529 (En collaboration avec M. Sarasin).
54. — Sur la pyroélectricité du quartz, *C. R.*, t. **XCVI**, p. 1262, p. 1389 et *Bull. Soc. franç, Minéral.*, t. **V**, p. 282 (En collaboration avec J. Curie).
55. — Sur la brucite de Cogne (Vallée d'Aoste), *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **V**, p. 324 et *Atti. accad. Sc. Torino*, t. **XVIII**, p. 75.
56. 1883. Sur la pyroélectricité dans la blende, le chlorate de sodium et la boracite, *C. R.*, t. **XCVII**, p. 61 et *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **VI**, p. 191 (En collaboration avec J. Curie).

57. — Sur la production de l'albite par voie aqueuse, *C. R.*, t. **XCVII**, p. 290.

58. — Sur la production artificielle de l'albite et de l'analcime, *Bull. Soc. Chim.*, t. **XXXIX**, p. 626.

59. — Sur les expériences de W. Spring, relatives à la compression de corps en poudre, *Bull. Soc. Chim.*, t. **XXXIX**, p. 626 et t. **XL**, p. 526.

60. — Sur la combustion du diamant, *Bull. Soc. Chim.*, t. **XL**, p. 514.

61. 1884. Sur la combustion du diamant, *Bull. Soc. Chim.*, t. **XLI**, p. 100.

62. — Sur la formule de la friedélite, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **VII**, p. 71.

63. — Sur la formation de la brochantite, *Bull. Soc. Chim.*, t. **XLI**, p. 418.

64. — Transformations réciproques des zéolithes, *Bull. Soc. Chim.*, t. **XLI**, p. 593 (En collaboration avec M. Sarasin).

5. 1885. Sur la pyroélectricité de la topaze, *C. R.*, t. **C**, p. 213 et *Bull. Soc. franç. Minéral*, t. **VIII**, p. 16 (En collaboration avec J. Curie).

. — Sur la pyroélectricité de la scolézite, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **VIII**, p. 75 (En collaboration avec A. de Gramont).

. — Reproduction du carbonate de chaux cristallisé, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **VIII**, p. 304 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **XLIV**, p. 50 (En collaboration avec M. Sarasin).

1886. Observations sur une note de M. Wyrouboff sur l'isomorphisme, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **IX**, p. 121.

— Les progrès de la minéralogie, *C. R. Assoc. franç. avanc. Sc.*, session de Nancy, p. 9.

— Reproduction de la wollastonite, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **IX**, p. 193.

— Sur un rubis artificiel, *Bull. Soc. Chim.*, t. **XLVI**, p. 242 et *C. R. Assoc. franç. avanc. Sc.*, session de Nancy, p. 111.

887. Forme cristalline de la quercine, *C. R.*, t. **CV**, p. 95.

— Sur la forme cristalline de la cinchonamine, *C. R.*, t. **CV**, p. 985.

- Sur un nouveau procédé d'attaque de certains minéraux, *Bull. Soc. Chim.*, t. **XLVII**, p. 369 (En collaboration avec M. Sarasin).

Sur l'analyse et la synthèse de la topaze, *Bull. Soc. Chim.*, t. **XLVII**, p. 737 (En collaboration avec M. Sarasin) et *C. R. Assoc. franç. avanc. Sc.*, session de Toulouse, p. 207.

Reproduction artificielle de divers minéraux, *Arch. Sc. phys. nat.*, t. **XXVII**, p. 5 et 145.

. Sur une macle nouvelle du quartz, *Bull. Soc. franç. Minéral.* t. **XI**, p. 29.

Sur un gisement de diamants et de saphirs d'Australie, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XI**, p. 64.

Sur le dimorphisme de l'acide camphorique gauche, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **I**, p. 594.

Sur l'attaque de la chromite par le sulfate de calcium, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **II**, p. 2.

Action des alcalis et des terres alcalines, des silicates et de quelques solutions salines sur le mica, production de la néphéline, de la sodalithe, de l'amphigène, de l'orthose, de l'anorthite, *C. R.*, t. **CX**, p. 1170 et *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XIII**, p. 129, p. 182, p. 233, p. 238.

82. — *Ibid. Bull. Soc. Chim.* (3), t. **III**, p. 675 et 850 (En collaboration avec Georges Friedel).
83. — Sur l'atacamite, *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. **IV**, p. 100.
84. — Sur le fer météorique de Magura (Hongrie), *C. R.*, t. **CXI**, p. 296 (En collaboration avec M. Berthelot).
85. — Sur la mélanophlogite, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XIII**, p. 371 (En collaboration avec G. Friedel).
86. 1891. Sur la forme cristalline et les propriétés optiques de la nouvelle variété cristallisée de soufre, *C. R.*, t. **CXII**, p. 834.
87. — Action du sulfate de sodium et du carbonate de sodium sur le mica en présence de la soude, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XIV**, p. 69 (En collaboration avec G. Friedel).
88. — Sur la relation qui semble exister entre la symétrie de la molécule chimique et la forme cristalline, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **V**, p. 836.
89. — Sur un diamant creux, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XIV**, p. 7.
90. — Sur la nesquéhonite, *Bull. Soc. franc. Minéral.*, t. **XIV**, p. 60.
91. — Sur une pyrite épigène renfermant du soufre, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XIV**, p. 230.
92. 1892. Sur l'existence du diamant dans le fer météorique de Cañon Diablo, *C. R.*, t. **CXV**, p. 1037 et *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XV**, p. 257.
93. — Reproduction de la percylite, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XV**, p. 96 et *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **VII** p 164.
94. — Sur des cristaux de soufre contenus dans une pyrite épigène, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XV**, p. 123.
95. — Sur des silicates sulfurifères obtenus par voie humide, *C. R. Assoc. franç. avanc. Sc.*, session d'Oran, p. 185 (En collaboration avec G. Friedel).
96. 1892. Sur une pierre de fronde canaque en péridot, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XV**, p. 255.
97. — Discussion sur le pouvoir rotatoire, *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. **VII**, p. 757, 804.
98. 1893. Cours de minéralogie (Minéralogie générale) 1re partie, Paris, in-8°, 416 pages, fig.
99. — Sur la reproduction du diamant, *C. R.*, t. **CXVI**, p. 224.
100. — Sur le fer météorique de Cañon Diablo, *C. R.*, t. **CXVI**, p. 290.
101. — Sur la présence du diamant noir dans une météorite de l'Arizona, *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. **IX**, p. 4 et l'*Astronomie*, p. 44.
102. 1894. Sur la composition de l'apophyllite, *C. R.*, t. **CXVIII**, p. 532 et *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XVII**, p. 142.
103. — Sur la boléite artificielle, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XVII**, p. 6.
104. — Sur la haussmannite, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XVII**, p. 10.
105. — Sur la martite artificielle, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XVII**, p. 150.
106. — Discussion sur certaines propriétés des minéraux à l'état de dissolution, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **IX**, p. 217.
107. — Dégagement d'ammoniaque par calcination de certaines apophyllites, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **XI**, p. 418 et *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XVII**, p. 74.
108. — Sur des cristaux de soufre de Sicile, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XVII**, p. 266.
109. 1895. Recherche du fluor dans l'apophyllite, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **XIII**, p. 721.

110. 1896. Recherches sur la constitution d'objets trouvés dans des fouilles d'Abydos, en Egypte, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **XV**, p. 982.

111. 1899. Sur un nouveau minerai d'urane, la carnotite, *C. R.*, t. **CXXVIII**, p. 532 et *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **XXI**, p. 260, p. 328 (En collaboration avec C. Cumenge) et *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XXII**, p. 26.

112. — Analyse d'un silicate d'aluminium et de sodium artificiel, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XXII**, p. 17.

113. — Nouveaux essais sur les zéolithes, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, t. **XXII**, p. 5 et 86.

Assemblée générale de Juin 1932.

Les cérémonies organisées à l'occasion du banquet annuel ont ...êtu, en 1932, un caractère spécial du fait que le Conseil avait ...idé de les consacrer en partie à la célébration du centenaire de ...aissance de Charles FRIEDEL qui fut pendant plus de quarante ... le grand animateur de la Société chimique.

...e 9 juin, en ouvrant l'Assemblée générale, M. C. MATIGNON, ...ident de la Société chimique, rappela « qu'aucun chimiste ...çais n'a montré un souci aussi constant des intérêts de notre ...été et ne lui a apporté une collaboration aussi active pendant ...i longue période ». Il donna ensuite la parole à M. A. BÉHAL, ...bre de l'Institut et ancien élève de Charles FRIEDEL qui retraça ...randes lignes de l'œuvre chimique de son Maître, puis à ... LACROIX, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences et ...seur de Minéralogie au Muséum d'Histoire Naturelle, qui rap... ...importance des travaux minéralogiques de Ch. FRIEDEL. ...exte de ces deux Conférences est reproduit en tête de ce ...1.

...re part, comme les années précédentes, la Société Chimique ...ice s'est associée à la Société de Chimie biologique pour ...er à un savant étranger d'exposer devant les deux Sociétés ...l'un des sujets qu'il a particulièrement étudiés. M. le Pro... ...I. von EULER, qui avait accepté l'invitation, choisit pour ... Carotène et les vitamines A ». Sa conférence eut lieu le ...ns l'amphithéâtre de l'Institut Pasteur et remporta le très ...ccès qu'elle méritait.

...aquet, le 9 juin, M. C. MATIGNON, qui avait à ses côtés ...I. le MINISTRE DE SUÈDE à Paris et M. le professeur H. von ...rit le premier la parole en ces termes :

Excellence,
M. Jean Friedel,
Mesdames,
Messieurs,

Après avoir salué Son Excellence M. le Ministre de Suède, mes premières paroles seront pour évoquer le souvenir de l'illustre chimiste français, dont la Société chimique de France fête aujourd'hui le centième anniversaire de la naissance.

Tous ceux qui ont connu Charles Friedel n'ont pas oublié cette belle figure, encadrée par une chevelure et une barbe d'une blancheur immaculée, et d'où émanaient à la fois la bouté, la noblesse et la distinction. Cette physionomie nous a été conservée dans un buste ornant le vestibule du secrétariat de la Faculté des Sciences, œuvre artistique due à l'un de ses élèves et non des moins brillants, à Georges Urbain, dans lequel s'unissent si heureusement la science et l'art.

De ses yeux clairs s'échappait un regard qui frappait droit son auditeur, et donnait tout de suite confiance et aisance, par l'impression de bonté, de droiture et de franchise qui s'en dégageait, au jeune débutant qui venait l'entretenir.

J'ai conservé le souvenir précis de ces premières impressions.

Dans ce visage d'Alsacien, rien de heurté, un bel équilibre dans les lignes et les traits, en pleine harmonie avec sa haute valeur morale.

La vie de Charles Friedel a réalisé le type accompli de l'existence du savant. Dès qu'il eut pris place dans le laboratoire de Wurtz, il consacra toute son activité exclusivement à la recherche scientifique, à la défense des idées et des théories directrices de l'expérimentateur, au développement ou à la création d'organismes institués pour faciliter et multiplier les moyens d'action du chercheur, ou étendre dans un cercle plus large le bénéfice des résultats acquis; enfin à l'instruction, à la formation de ses élèves ainsi qu'à ses devoirs de chef de famille.

La recherche originale pour Charles Friedel était capitale. Il n'a jamais cessé de lui être fidèle, il n'a pas dispersé ses efforts dans des publications didactiques ou dans des articles de vulgarisation.

C'est ainsi que Charles Friedel a réalisé cette œuvre scientifique que vous ont exposé avec tant d'autorité et de compétence son ancien élève M. Béhal pour la chimie organique et son ancien confrère M. Lacroix, l'éminent secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, pour la minéralogie et la cristallographie. Je veux leur redire ici nos plus vifs remerciements pour avoir dégagé de cette œuvre les idées fondamentales apportées dans la science par Friedel dès le début de la chimie organique; idées qui ont contribué au développement prodigieux de cette chimie des composés du carbone, qui a fait l'étonnement des étudiants de ma génération.

Cette période si brillante de notre science avait eu ponr fondement la découverte de la synthèse chimique et de l'ensemble des notions théoriques qui devaient guider cette dernière; notions d'où allaient se dégager, en même temps que l'affirmation de la nota-

tion atomique, l'idée et le développement des formules de constitution.

On nous a dit le rôle important joué par Friedel dans l'établissement de ces théories et l'énergie avec laquelle il les défendit pendant la période héroïque de leurs débuts. Avec toute sa volonté, avec toute sa ténacité d'Alsacien, il se jeta dans la lutte, sans jamais se départir de la bonté, qui faisait le fond de son caractère.

A ces qualités de l'homme de laboratoire se superposaient un culte pour la science et un amour du bien public d'où découlèrent non seulement son action permanente pour le progrès et la prospérité de la Société Chimique, mais encore la création, par sa seule initiative, de l'Institut de Chimie appliquée annexé à l'Université de Paris.

Charles Friedel n'aurait pas été Alsacien, s'il n'avait compris toute l'importance des applications de la chimie. Quoique la science pure lit seule l'objet de ses travaux, il s'efforça d'orienter les jeunes gens vers la réalisation pratique et il eût le premier l'idée d'unir chez nous la science et l'industrie. Avec son ami et compatriote Scheurer-Kestner, avec Poirrier, Adrian et d'autres, il organisa à notre société une section de Chimie Industrielle qui n'eut malheureusement qu'une durée éphémère. Il fallut la grande guerre pour rapprocher, en un faisceau compact, les savants de laboratoire et les techniciens des usines et rendre viable la société de Chimie Industrielle, ainsi recréée à l'instigation d'un autre Alsasien Paul Kestner. Il me semble que cette tentative de Charles Friedel confère à la Société de Chimie Industrielle, l'honneur de l'adjoindre au nombre de ses fondateurs.

Au nom de la Société Chimique de France, j'exprime nos sentiments de gratitude aux descendants de Charles Friedel, à M. et Mme Jean Friedel, ses enfants ; à MM. Charles et Edmond Friedel, Brustlein, Crussard, Rœderer, ses petits-enfants ; à M. et Mme Samuel Bauzet, M. et Mme Paul Bauzet, ses neveux et petits-neveux. En acceptant notre invitation de ce soir, ils ont tenu à s'associer à nous pour glorifier leur ancêtre et apporter ici comme un reflet de l'homme éminent, envers la mémoire duquel notre Société a tant d'obligations.

J'exprime toute ma respectueuse admiration à la lignée de ces mères françaises qui ont donné à notre pays cette pléiade d'hommes distingués, composant cette famille brillante de Charles Friedel dont je vous entretenais cet après-midi. C'est, en effet, une loi biologique fréquemment vérifiée que les mères transmettent l'intelligence à leurs enfants; ce sont elles également qui forment le plus souvent le caractère et le jugement de leurs fils et les munissent de ces qualités nécessaires pour jouer dans la Société un rôle de premier plan. C'est dans cet esprit que je veux rappeler le nom de Virginie Duvernoy, la mère de Charles Friedel et la fille du professeur au Collège de France.

Charles Friedel n'aurait pas été un savant complet s'il n'avait été en même temps un Chef d'Ecole. Il forma de nombreux élèves dont beaucoup ont disparu : Alphonse et Charles Combes, ses

neveux; Bigot, Chabrié, Crafts, Pierre Curie, Genvresse, Gorgeu, de Gramont, Griner, Istrati, Ladenburg, Louise, Œschner de Coninck, Roux, Silva, etc., et parmi les derniers décédés, Charles Moureu, enlevé à la science en pleine activité, et qui, lui aussi, à l'exemple de son maître, s'efforça de donner à notre Société toujours plus de vie et plus d'éclat. Beaucoup de chimistes étrangers, sortis du laboratoire de la rue Michelet, ont étendu au delà de nos frontières, le renom de Charles Friedel : plusieurs occupent encore aujourd'hui des chaires de chimie dans les Universités et sont l'honneur de la science de leur pays : M. Delacre, professeur émérite de l'Université française de Gand, l'un des maîtres de la Chimie Organique belge; il compte ici de nombreux amis, nous sommes heureux de le revoir ce soir parmi nous; M. Bœdtker, professeur à l'Université d'Oslo dont les travaux se groupent souvent autour du $AlCl^3$, le catalyseur de Friedel et Crafts introduit pour la 1re fois dans la synthèse organique; M. Flatau qui enseigne la chimie pharmaceutique à l'Université de Poznan, M. Athanasesco, professeur de Chimie Médicale à la Faculté de Médecine de Bucarest et M. le sénateur Tlotesco, Directeur du Service Chimique des douanes roumaines.

A Paris, toutes les chaires de chimie organique, à une exception près, sont occupées par des élèves de Friedel ou par des élèves de M. Béhal, de petits élèves de Friedel, je pourrais dire ; c'est qu'en effet, pendant la dernière période de la vie de son maître. M. Auguste Béhal fut son associé dans la direction des recherches du laboratoire et à sa mort il hérita du patronat de cette grande école de Chimie Organique. A la Sorbonne, nous trouvons M. Biaise: à l'Ecole Normale, M. Lespieau; à la Faculté de Médecine, MM. Desgrez, Tiffeneau et Labbé; à la Faculté de Pharmacie, M. Béhal lui-même; au Muséum d'Histoire Naturelle, M. Fosse: à l'Institut catholique, l'abbé Hamonnet, aujourd'hui en retraite. D'autre part, MM. Auger et Urbain enseignent, le premier, la Chimie Industrielle et le second la Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Paris. M. Guerbet occupait encore récemment la chaire de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie. Enfin, MM. Etaix et Freundler ont donné l'enseignement pratique de la chimie à plusieurs générations d'étudiants parisiens.

En province, M. Couturier représente la Chimie agricole à l'Université de Lyon, M. Tissier, de la Faculté de Besançon, a abandonné sa chaire pour le Sénat. Nous ne pouvons que nous louer de cette infidélité à l'Université, car elle a permis à M. le sénateur Tissier de mettre à profit sa compétence scientifique pour la défense des intérêts du pays et tout particulièrement pour ceux de la science. Il nous en donnait encore un témoignage récent en faisant voter par le Sénat une somme de 100.000 francs en vue de faciliter chez nous la connaissance des travaux chimiques étrangers; je lui redis un cordial merci.

D'autres élèves du Maître sont allés à l'industrie. MM. le sénateur Charabot, Justin Dupont et Guerlain, ont tous trois conquis une réputation méritée dans la fabrication des parfums. M. Mouneyrat, ancien agrégé des Facultés de Médecine, s'est orienté vers

les spécialités pharmaceutiques et Otto a fait de l'ozone le meilleur des agents de purification des eaux potables.

Je salue tous les représentants de cette brillante école ici présents, et je m'excuse auprès de ceux que j'ai omis involontairement de citer. Vous avez bien rempli votre tâche, Messieurs, vos œuvres prolongent dignement dans le temps l'œuvre de votre maître.

Je veux dire nos obligations à M. Maurain, Doyen de la Faculté des Sciences, qui représente ici la Sorbonne où Friedel occupa successivement les chaires de Minéralogie et de Chimie organique, et à M. Georges Urbain, Directeur de l'Institut de Chimie appliquée fondée par M. Friedel, à M. Etienne délégué de l'Ecole des Mines.

Mesdames et Messieurs,

La célébration du centenaire de Friedel se confond avec notre ssemblée générale annuelle. Depuis l'an dernier, la Société de imie Biologique fait concorder sa réunion solennelle avec la tre. Elle a prié cette année, en union avec notre Société, von Euler, Professeur à l'Université de Stockholm, titulaire du x Nobel, de nous donner une conférence, sur la Vitamine A et le otène ; M. von Euler est un des grands maîtres de la physiconie biologique, il porte un nom déjà glorieux dans la science uel il confère à nouveau la célébrité.

ous avez entendu, dans un français impeccable, le clair et nt exposé de ses brillants travaux, dont les conséquences ent à la physiologie et à la médecine d'étonnantes perspectives. us lui sommes profondément reconnaissant d'avoir répondu à double invitation. Je veux associer dans ce même sentiment, Ministre de Suède, qui nous a fait l'honneur d'assister à ce et et donne ainsi à la science française une marque de sym- dont nous sommes très touchés.

e Professeur, il est de tradition à la Société Chimique de re à nos conférenciers un modeste souvenir en témoignage re gratitude. C'est avec plaisir que nous vous offrons la iction d'une médaille frappée par Louis XIII, en 1629, je u lendemain d'un Traité de paix, pour sceller à jamais de la Suède et de la France. Cette amitié n'a jamais cessé depuis, sauf pendant une courte période de l'épopée napo- e ; nous faisons des vœux pour qu'elle devienne chaque chaude et plus cordiale.

fite de l'occasion pour m'acquitter de la même tâche . Béhal ; la médaille reproduite à son intention date de V, elle comporte un sujet qui, j'en ai la conviction, tou- cœur de patriote ; elle a été frappée en 1648, au lende- a reddition de Lens, sa ville natale, rentrée définitive- uis cette époque dans le giron national.

s lauréats de nos prix pour 1932, Mme Bruzau, titulaire Schutzenberger et M. Janot, bénéficiaire de la Bourse

Adrian, ont droit à la médaille Leblanc, je suis heureux de la leur remettre au nom de la Société Chimique, en leur renouvelant nos félicitations.

C'est toujours avec la même satisfaction que nous retrouvons à notre banquet annuel, les Présidents et les délégués des Sociétés Chimiques, nos associées dans la Fédération Nationale.

MM. les Professeurs Delépine et Dubrisay, Président et Vice-Président de la Fédération Nationale de Chimie.

M. Wurmser, Président de la Société de Chimie Physique.

M. Pique, Délégué de l'Association des Chimistes de sucrerie et de distillerie.

Nous saluons aussi les représentants de l'Industrie Chimique. M. de Laire, un de nos anciens Présidents, MM. Grillet, de Kap-Her, Thesmar, auxquels je joindrai H. Fleurent. Ce sont tous des amis fidèles et des bienfaiteurs de la Société Chimique; ils n'ont jamais séparé les applications des spéculations purement scientifiques.

Nous avons aussi la bonne fortune de posséder quelques invités étrangers. M. Funck, un pionnier de la chimie des vitamines, MM. Seidel et Titof, qui sont presque des nôtres.

Avant de vous entretenir de l'activité de notre Société au cours de l'année écoulée, permettez-moi d'adresser un souvenir ému à la mémoire de nos Membres décédés et de rappeler ici les noms de Marc Bridel, de Mailhe, de Faillebin, de Breteau et de Bourguel, tous les cinq et spécialement ce dernier, arrêtés prématurément en plein travail. La qualité de leur production scientifique nous fait sentir, avec regrets, combien la science française est éprouvée par leur disparition.

La Société Chimique instituée légataire universel par le testament du regretté Achille Le Bel, a réglé définitivement la plupart des questions posées par la succession. Le mérite en revient au dévouement de mon prédécesseur à la Présidence, M. Marcel Délépine, aidé de MM. Freundler et Bouchonnet. Les conseils éclairés de Maître Blanchet, le notaire de la succession, ne leur ont jamais manqué; je renouvelle à Maître Blanchet, notre merci.

Mesdames, Messieurs,

La vitalité de la Société Chimique de France est en corrélation directe avec l'importance des travaux effectués dans notre pays. Le nombre de nos séances devient actuellement insuffisant pour permettre à tous les chercheurs l'exposé oral de leurs travaux : le *Bulletin* lui-même, limité dans le cadre de notre budget, soulève des difficultés pour la publication de toutes les communications de nos associés, les mémoires s'accumulent chez l'imprimeur malgré l'importance de certains de nos fascicules, comme celui de décembre. De plus la qualité des travaux se superpose à la quantité comme l'atteste l'intérêt présenté par certaines de nos plus récentes séances.

Nos six sections provinciales font preuve de la même activité; une nouvelle section a été inaugurée le 10 mars, à Bordeaux, sous la présidence de M. Dupont, le zélé directeur de l'Institut du Pin:

ces faits laissent entrevoir une renaissance de la chimie française; cette renaissance je ne crains pas de la signaler, parce que je la crois assurée du lendemain.

L'industrie chimique, en pleine production d'après guerre, attirait à elle les jeunes chimistes et les meilleurs, la crise actuelle a supprimé cette attraction: les débutants s'orientent maintenant vers les laboratoires scientifiques au moment où, grâce à la taxe d'apprentissage, les maigres budgets de nos laboratoires se sont améliorés, et à l'heure où le fonctionnement du Fonds National de recherches permet d'encourager et de subventionner les chercheurs méritants.

C'est vous dire, Mesdames et Messieurs, tout ce que la science doit au Parlement qui nous a voté la taxe d'apprentissage et le fonds national. Je suis heureux d'avoir l'occasion d'exprimer ce soir notre dette de reconnaissance à M. le ministre Emile Borel, à MM. les sénateurs Charabot et Tissier; notre gratitude va tout particulièrement à M. le député Emile Borel, ancien Ministre de la Marine, à l'initiative duquel est due la loi sur la taxe d'apprentissage: il nous a donné d'ailleurs maintes preuves de son constant dévouement à la cause de la science. Je dois citer aussi M. Jean Perrin, l'un des instigateurs du Fonds National; il a su gagner à notre cause le nouveau Président du Conseil des Ministres, M. Herriot.

Il me reste un dernier devoir à remplir, rendre à César ce qui appartient à César. Notre Secrétaire Général, M. Fourneau, a assumé, de la façon la plus désintéressée, la lourde tâche d'organiser le centenaire, les conférences et notre banquet. Nous sommes ce soir ses obligés, et je suis certain d'être en communion de pensée avec vous tous en lui disant nos amicaux remerciements.

Suivant la tradition permettez-moi de terminer, cette trop longue allocution, en levant mon verre :

A la famille Friedel et à ses Elèves. à M. le Ministre de Suède, à M. le Professeur von Euler, à tous nos invités et enfin à la Déesse à qui nous manifestons notre culte dans la cérémonie d'aujourd'hui, à cette déesse dont l'action mondiale va sans cesse croissant : à la Chimie.

M. le Président donna alors la parole à M. Bougault, Président de la Société de chimie biologique, puis à M. le Professeur H. von Euler dont nous reproduisons ci-dessous le discours.

Monsieur le Ministre,
Monsieur le Président,
Mesdames, Messieurs,

Ma connaissance imparfaite de votre belle langue m'empêche d'exprimer, comme je l'aurais souhaité, le bonheur que je ressens de me trouver en ce moment au milieu de vous et d'assister à cette fête. Je dois donc me borner à de brefs mots pour vous remercier chaleureusement de l'honneur que vous m'avez fait en m'invitant à faire une conférence devant la Société Chimique de France et la

Société de Chimie Biologique, de la façon si aimable dont vous m'avez reçu à Paris et de la médaille que vous m'avez remise hier et de celle que je viens de recevoir des mains de votre Président, M. Matignon.

Cette médaille, si finement ciselée, et qui porte les traits des rois Louis XIII et Gustave II Adolphe, rappelle dans la mémoire un des nombreux liens qui existent dans tous les domaines entre la France et la Suède et non pour le moins dans le domaine de la Science.

Je me permets de mentionner dans cet ordre d'idées le fait que notre compatriote Berzélius a séjourné parmi ses collègues à Paris, en 1818-1819, pendant plus d'un an, et qu'il maintint depuis lors une correspondance animée avec plusieurs de vos grands chimistes, surtout avec Dulong et Gay-Lussac.

D'autre part, l'Académie des Sciences de Suède a eu l'honneur de compter parmi ses membres le grand savant dont nous célébrons aujourd'hui le centenaire, M. Charles Friedel.

Qu'il me soit permis d'exprimer à cette occasion l'espérance que les liens qui existent entre les chimistes français et suédois s'accroîtront et se développeront. Soyez assurés que mes collègues salueront avec la plus grande joie toute occasion de voir des représentants de la Chimie française comme leurs hôtes en Suède, et de prendre part aux résultats des recherches de vos éminents savants, qui susciteront toujours chez nous le plus vif intérêt.

Après quelques mots de remerciement de S. Exc. l'Ambassadeur de Suède, MM. Ch. Maurain, Doyen de la Faculté des Sciences, G. Urbain, Directeur de l'Institut de chimie de l'Université de Paris, et R. Etienne, Professeur à l'Ecole nationale des Mines rappelèrent les traces profondes laissées par Ch. Friedel dans ces différents établissements.

M. le Sénateur Tissier, M. Delacre, Professeur émérite à l'Université de langue française de Gand et M. Justin Dupont, Vice-Président de la Société de Chimie industrielle, rendirent ensuite hommage au grand savaut qui fût leur Maître.

M. Jean Friedel, fils de l'illustre chimiste, prit le dernier la parole pour remercier la Société Chimique de la cérémonie organisée en l'honneur de son Père, dont il rappella en termes émus l'attachante personnalité.

Tous les discours prononcés à l'occasion du Centenaire de Ch. Friedel seront rassemblés dans une plaquette commémorative.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 25 NOVEMBRE 1932.

Présidence de M. C. MATIGNON, *président.*

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. J. Armand MONIER junior, S. B., S. M., Ph. D., Massachusetts, Institute of Technology, actuellement, 7, boulevard Jourdan, Paris (14e) ; présenté par MM. DELÉPINE et DUFRAISSE.

M. Louis de GASZTOWTT, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, 120, avenue de Paris, Rueil-Malmaison; présenté par MM. MACHEBŒUF et G. BROOKS.

MM. Pierre BRONCHARD, ingénieur-chimiste I. C. P., agent chimiste militaire principal des poudres, à la Poudrerie Nationale de Sorques (Vaucluse), et BICHERON, pharmacien, 64, rue des Fourbisseurs, Avignon, présentés par MM. G. DUPONT et MOURIER.

Le LABORATOIRE MUNICIPAL DE CHIMIE PHYSIOLOGIQUE APPLIQUÉE AUX INDUSTRIES DU BLÉ, 30, rue Ferbos, Bordeaux, présenté par MM. DUPONT et KIRRMANN.

M. le PRÉSIDENT annonce la mort de M. A. VILLIERS (*), professeur honoraire à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Paris, et de M. G. BÉMONT, dont il rappelle brièvement la vie et les travaux.

Notre collègue, Gustave BÉMONT, professeur honoraire à l'Ecole de Physique et de Chimie industrielle, avait fait ses premières études de chimie à la Faculté de Médecine, dans le laboratoire d'Armand Gautier. Il était depuis quelques années le préparateur de Gautier lorsqu'en 1888, Etard, son ami, l'appela auprès de lui, à l'Ecole de Physique et de Chimie, pour occuper le poste de chef des travaux pratiques de chimie minérale. C'est là que devait s'écouler désormais la vie entière de BÉMONT.

Même quand vint pour lui l'heure de la retraite, en 1927, il lui fut impossible de quitter ce laboratoire qu'il avait géré pendant 40 ans. Il y demeura, en hôte vénéré, parmi ses collègues, qui aimaient prendre conseil de sa longue expérience, jusqu'au jour récent où il dut le quitter pour se rendre à la clinique où l'attendait le dénouement fatal. L'activité scientifique de BÉMONT a été consacrée, en majeure partie, à sa collaboration avec Etard, qu'il assista dans tous ses travaux avec le plus grand dévouement. Il a publié avec lui quelques notes aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* sur les réactions de l'acide ferrocyanhydrique et des ferrocyanures, et plus tard, sous son seul nom, une étude sur la nature de l'alcool amylique de fermentation.

(*) Une notice sur la vie et l'œuvre scientifique de M. A. VILLIERS sera publiée prochainement au *Bulletin*.

Cependant, dénué autant qu'il est possible du désir de paraître, il aurait passé presque inaperçu parmi les chimistes, estimé à sa valeur par quelques-uns seulement pour sa grande habileté expérimentale, s'il n'avait connu son heure de gloire en participant à la découverte du radium en 1898.

Pierre Curie était alors professeur de thermodynamique à l'Ecole de Physique et de Chimie. Il était lié de longue date avec Bémont, et quand il entreprit de rechercher dans la pechblende l'élément plus radioactif que l'uranium dont Mme Curie avait annoncé peu de temps auparavant l'existence à peu près certaine, il eut recours aux conseils, puis à l'aide de Bémont, pour la partie chimique de son travail.

Ils firent de concert le fractionnement de quelques kilos de pechblende, empruntés à la collection de minerais que Bémont avait constituée pour les manipulations de ses élèves, et le premier résultat, publié par Pierre Curie et Mme Curie, fut la découverte d'un élément nouveau, le polonium, apparenté au bismuth par ses propriétés analytiques, mais doué de radioactivité.

Une seconde publication, retentissante, fut faite quelques mois après aux *Comptes Rendus de l'Académie*, sous le titre suivant : « Sur une nouvelle substance fortement radioactive, contenue dans la pechblende », par P. Curie, Mme Curie et G. Bémont. On y montrait que le baryum, présent dans la pechblende ou ajouté à sa dissolution, emportait la plus grosse part de la radioactivité et qu'il suffisait de dissoudre et de précipiter alternativement par l'alcool le chlorure de baryum issu du traitement pour concentrer l'activité dans la partie précipitée.

Le produit de cet enrichissement atteignait déjà, quoique impur, une activité exceptionnelle 900 fois plus forte que celle de l'uranium, et la nouveauté de la substance en voie d'isolement était affirmée par l'examen spectral, où Demarçay avait identifié une raie spécifique, de λ 3815 Å. On sait la suite de ce début mémorable.

Le plus bel éloge qu'on puisse faire de notre collègue disparu, c'est qu'il a passé sa vie à rendre service dans le plus haut sens du terme, avec le plus complet désintéressement. A la Science, d'une part, et plus encore peut-être à l'enseignement pratique de la chimie. Là était sa vraie passion. Il l'a conservée intacte jusqu'à la fin de sa carrière, s'indignant, comme au premier jour, devant ces fautes, toujours les mêmes, que commettent inlassablement les débutants.

Sa vivacité était légendaire parmi ses élèves ; aucun pourtant ne lui a gardé rancune de ces boutades véhémentes qui en avaient médusé plus d'un. Ils ont retenu avant tout le souvenir de la foi qui l'inspirait et de l'intime bonté de cet homme excellent qui les avait initiés avec tant de vigueur à leur métier de chimistes.

La Société a reçu de nombreux plis cachetés inscrits respectivement sous les numéros suivants :

N° 592, de M. Cornec, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, 15 août 1932.

N° 593, de M. Ph. Malvezin, 25 août 1932.
N° 594, de M. Léon Martineau, Lille, le 25 octobre 1932.
N° 595, de la Société Bozel Malétra, le 25 octobre 1932.
N° 596, de M. A. Fleuret, Paris, le 15 octobre 1932.
N° 597, de M. l'abbé A. Félix Verdet, Cannes, le 17 novembre 1932.
N° 598. de M. André Meyer, Professeur à la Faculté des Sciences, Dijon, le 24 novembre 1932.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE DE PAUL PASCAL, tome V : Carbone, Combustibles, Silicium, Titane, Germanium, Zirconium, Celtium, Ammonium, un volume grand in-8° de 872 pages, avec 86 figures, 165 francs, Masson, éditeurs, 1932.

Paul HALBRON, Diagnostic médical pratique, petit in-8°, 622 pages F. Alcan. éditeurs, Paris, 1932.

Lettres de Jac. BERZÉLIUS (en suédois) publiées au nom de l'Acad. ·oyale des Sciences de Suède, par H. G. SÖDERBAUM, XIV : corres- ›ondance entre Berzélius et Ives Nilsson (1819-1847) avec un ésumé en français.

Actualités scientifiques et industrielles. Exposés de physique ıéorique. III. Etat actuel de la théorie du neutron, par J. L. DES- OUCHES, IV. Origine des rayons γ ; structure fine du spectre agnétique des rayons α par S. ROSENBLUM. V. Mécanique quanti- ıe et causalité, d'après Fermi. par A. GEORGE ; Hermann et Cie, 'iteurs, Paris, 1932.

Convegno di Fisica nucleare, Reale Accademia d'Italia, in-8°,) pages, Roma, 1932.

I. HARTMAN. Les hydroxy-quinoléines et leurs colorants mono- ›īques, Thèse, Nancy, 1932.

'. MOLLIEX. Recherches biochimiques sur la nutrition azotée du :ellus foecalis alcaligenes, Paris, 1932.

.. TAMISIER. Recherches sur la constitution de quelques ammines, :se, Lyon, 1932.

rtoleva Prof. GIOVANNI. Nozioni di chimica organica ad uso a medie (3e édition), 1 vol. 124 pages. Libreria editrice politec- , Milan, 1932.

E. KNAGGS, B. KARLIK et C. F. ELAM. Tables of Cubic Crystal cture. 1 vol. in-8°, 90 pages. Adam Hilger, Ltd., Londres, NW 32.

ode de microdosage du plomb dans les matières alimentaires.

[. M. A. MACHEBŒUF, présente, en son nom et en celui de CHEFTEL et Mlle J. BLASS, une nouvelle méthode de micro- e du plomb dans les matières organiques, applicable en par- r à l'étude des contaminations accidentelles des produits ıtaires par le plomb. Un mémoire sera prochainement inséré *lletin.*

Absorption dans les séries homologues. Couleur des amides $CH^3.(CH^2)^nCONH^2$.

Mme Ramart expose ce qui suit :

J'ai admis (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **51**, p. 329 ; 1932) qu'un chromophore A a même état intérieur dans toute molécule où il introduit la même couleur, et par suite doit avoir même réactivité chimique vis-à-vis d'un groupe B porté sur une molécule voisine. En sorte que, pour une réaction d'un type donné, la variation d'énergie interne doit être la même et les vitesses de réaction pratiquement identiques (réserve faite pour les molécules à longue chaîne pouvant s'enrouler autour de A et empêcher l'approche de B).

Au cours d'un très intéressant travail sur la détermination de chaleurs de saponification et de vitesses de saponification d'amides à chaîne normale, M. Calvet (*C. R.*, t. **192**, p. 1568; 1931) constate que, à même température, la vitesse de saponification des amides diminue rapidement en passant de $HCO.NH^2$ à $CH^3.CO.NH^2$ et beaucoup moins vite ensuite; elle est à peu près constante à partir de $CH^3.CH^2.CH^2.CONH^2$. Il a de même constaté que les chaleurs de saponification de ces amides varient peu d'un terme au suivant.

Avec Mme Grumez, nous avons mesuré l'absorption de ces amides (qui nous ont été aimablement confiées par M. Calvet) et nous avons constaté que, à partir du 2e terme, tous ces composés ont la même couleur. Nous avons également observé que l'absorption de ces amides change avec le solvant. Ce fait peut être attribué à la présence à l'état d'équilibre, en proportions différentes suivant le solvant, des deux formes tautomères. $R.C.O.NH^2 \rightleftarrows RC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{OH}$. La présence de telle forme a été mise en évidence par Hantzsch dans le cas de la trichloracétamide et de la benzamide.

Réactivité et absorption dans la série cinnamique.

Mme Ramart, en son nom et au nom de M. Trivédi, expose ce qui suit :

Soient plusieurs chromophores liés directement A, B, C, D, etc., ils exercent une influence mutuelle qui contribue de façon importante à déterminer leur état intérieur. Si l'on modifie l'un d'eux, A par exemple, en y introduisant un groupe T, non seulement A sera changé mais ce changement aura une répercussion sur le « couplage » de A et B en sorte que B n'aura plus le même état intérieur, ce qui aura pour conséquence une variation du « couplage » de B et C, etc. On peut donc prévoir que l'introduction de T aura pour effet non seulement de changer A, mais aussi de modifier l'état intérieur des autres chromophores et par suite leur réactivité chimique.

L'étude de l'absorption dans l'ultraviolet de l'activité chimique (mesures de vitesse d'éthérification et de saponification) des dérivés cinnamiques et méthylcinnamlques (acides, éthers, amides) confirme ce point de vue. L'introduction, sur la chaîne des dérivés cinnamiques d'un groupe CH^3 (qui par lui-même est incolore et n'a qu'une faible réactivité chimique), soit en α, soit en β, a pour effet de changer à la fois la couleur des dérivés cinnamiques et la réactivité des groupes acide, éther, amide. L'absorption générale décroît dans l'ordre → dérivés cinnamiques, α-méthylcinnamiques, β-méthylcinnamiques. En ce qui regarde l'activité chimique des groupes acide, éther, amide, elle décroît dans le sens → dérivés :innamiques, β-méthylcinnamiques, α-méthylcinnamiques, α.β-dimé- hylcinnamiques. L'action paralysante de CH^3 en position β s'ex- ılique par la modification qu'il apporte dans l'état intérieur du roupe éthylénique et par suite au couplage de ce dernier et du roupe fonctionnel, et qui n'a plus dès lors la même réactivité. our l'influence de la substitution en α, à l'effet précédent s'ajoute ıe action mutuelle directe de CH^3 et du groupe fonctionnel.

A propos de la peroxydation du cérium.

ıI. BOUGAULT présente une note de M. A. FOUCHET relative à :tion du nitrate cérique sur les corps à fonction alcool, question a été étudiée récemment avec quelques détails par M. Lortie *n. de Chimie*, 10e série, t. **14**, nov. 1930).

es résultats obtenus par M. Fouchet diffèrent de ceux de Lortie, le premier ayant observé une coloration rouge avec le ose et la mannite, comme avec les autres alcools étudiés, is que, d'après M. Lortie, ces deux polyalcools ne donnent ıne coloration.

coloration rouge qui prend naissance par l'action du nitrate ıc sur les alcools est attribuée par M. Lortie à la formation composé percérique. M. Fouchet n'est pas de cet avis; il croit : cérium ne dépasse pas, dans ces conditions, l'état cérique. ıne les raisons expérimentales qui appuient cette opinion.

SÉANCE DU 9 DÉCEMBRE 1932.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

ocès-verbal de la précédente séance est adopté.

nommés membres de la Société : MM. Armand MONIER Louis DE GASZTOWTT, Pierre BRONCHARD, BICHERON et le TOIRE MUNICIPAL DE CHIMIE PHYSIOLOGIQUE APPLIQUÉE AUX IES DU BLÉ, de Bordeaux, présentés à la dernière séance.

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. le Professeur Ernesto DENINA, Directeur du laboratoire d'Electrochimie et de Chimie physique, R. Scuola d'Ingegneria, Via Ospedale 32, Torino, Italie, présenté par M. le Professeur GARELLI et M. C. MATIGNON.

M. le Docteur BOUILLOT, Professeur à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Reims, 9, rue Couche, Paris (14e) présenté par MM. HÉRISSEY et DELABY.

M. Joseph VÉBRA, Docteur ès-sciences, Ingénieur chimiste, Ginkiavimo Valdyla, Kaunas, 1 (Lithuanie), présenté par MM. SÉON et BROOKS.

M. SASSIER, Pharmacien, Inspecteur des Etablissements classés, 19, rue de la Convention, Kremlin-Bicêtre (Seine), présenté par MM. BRUNEL et DELABY.

M. Louis GENEVOIS, Professeur de Physiologie végétale et de Chimie biologique, Faculté des Sciences de Bordeaux, et M. DESALBRES, Société des dérivés résiniques et terpéniques, à Vielle Saint-Girons (Landes), présenté par MM. DUPONT et KIRRMANN.

M. A. LALANDE Ingénieur E. P. C. L, Licencié ès-Sciences, 10, rue François-Gérard, Paris (16e), présenté par MM. P. PASCAL et M. PRETTRE.

La Société a reçu les plis cachetés suivants :

Nos 599 et 600 déposés le 28 novembre par M. R. SORNET.

No 601, de M. BARANGER, déposé le 9 décembre 1932.

No 602, de M. QUELET, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Caen, reçu le 30 novembre.

M. le PRÉSIDENT présente les ouvrages suivants :

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE, publié sous la direction de M. P. PASCAL, tome XI. *Molybdène*, *Tungstène*, *Uranium*, *Métaux de la famille du Platine* ; 1 vol. grand in-8o de 836 pages, avec 47 figures, 155 francs ; Masson, Paris, 1932.

Monogrammes à l'usage des Chimistes, par E. BERL, traduit de l'allemand par M. C. MATIGNON, Chimie et Industrie, 1932.

Etude sur les éthers bromhydriques des alcools primaires α acétyléniques. TCHAO YIN LAI, Thèse, Lyon, 1932.

Les rubènes, corps organiques formant des oxydes dissociables.
Conférence de M. Charles DUFRAISSE.

L'exposé a présenté trois parties :

1o *Chimie des rubènes.* — Les divers modes de production de ces corps ont été sommairement décrits, de même que leurs propriétés générales et, en particulier, leurs colorations, leurs spectres d'absorption, leurs fluorescences, leurs transformations isomériques en corps de la série « pseudo » (en raison de son importance, l'oxydation a été étudiée à part et a fait l'objet de la deuxième partie).

Il a été donné un aperçu des arguments sur lesquels est basée la

constitution admise, puis quelques brèves indications sur les recherches entraînées, dans d'autres séries de corps, par le développement rationnel de la question des rubènes (dérivés des éthynylméthyles, indènes, satellites du rubrène, etc.).

2° *Chimie de l'oxydation des rubènes.* — Un certain nombre de renseignements ont été donnés sur l'expérience fondamentale, c'est-à-dire *la fixation de l'oxygène atmosphérique par les rubènes et sa réémission à l'état libre, quand on chauffe les oxyrubènes ainsi formés.*

Il a été insisté sur le caractère anormal de cette dernière réaction, la dissociation par la chaleur d'un oxyde organique, ainsi que sur les rendements élevés qu'elle atteint parfois (jusqu'à 80 0/0 de la valeur théorique).

Les données expérimentales actuelles susceptibles d'éclairer la constitution de l'oxyde dissociable ont été succinctement résumées (termes multiples d'oxydation du rubrène, données thermochimiques, etc.).

3° *Quelques remarques sur les oxydes dissociables en général.* — Il a été fait un parallèle entre les conditions de la dissociabilité chez les oxydes minéraux et chez les oxydes organiques : chez les seconds, la dissociation donne à soupçonner l'existence d'un état d'équilibre intermédiaire dans l'oxydation de la matière carbonée. Peut-être aussi, par voie de conséquences, doit-on supposer l'existence de deux sortes de liaisons entre l'oxygène et le carbone, l'une étant révocable et l'autre non.

Enfin, après une revue historique des rares faits connus relatifs à la dissociation des oxydes organiques, une comparaison a été esquissée entre les rubènes et les pigments respiratoires, considérés en tant que « vecteurs d'oxygène » : des conclusions en ont été tirées concernant le mécanisme chimique de la fonction respiratoire.

Des échantillons des corps les plus caractéristiques ont été présentés, en particulier une collection d'hydrocarbures colorés, dont les solutions formaient la gamme des teintes suivantes : jaune, orangé, rouge, rouge violacé, violet et bleu.

L'expérience de dissociation, montrant la libération d'oxygène par chauffage d'une matière organique, a été reproduite devant l'auditoire : un échantillon d'oxyrubrène, chauffé à la flamme, a dégagé un gaz qui, recueilli dans une éprouvette, a rallumé une allumette ayant un point en ignition.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 NOVEMBRE 1932.

Présidence de M. JUILLARD, *président.*

Influence de l'ultra-violet sur l'oxydation de l'aniline, des sels d'aniline et le développement du noir d'aniline.

M. G. RIVAT expose ce qui suit :

Dans une note récente parue, en Mars 1932, dans le *Melland Textile Berichte* et dont l'auteur n'a eu connaissance que tout dernièrement, M. Freytag indique que l'oxydation des sels d'aniline est plus rapide dans le rayonnement d'uue lampe à vapeur de mercure que dans les conditions habituelles, et il utilise ces propriétés particulières pour l'obtention d'effets photographiques sur tissus.

L'auteur désire simplement mentionner que la Société Vuiliod Ancel et C° et lui-même, ont déjà étudié l'action de l'ultra-violet sur l'oxydation de l'aniline et de ses sels, avec et sans chlorate, en présence et en l'absence de catalyseurs. En décembre 1920, ils ont déposé sur ce sujet le pli cacheté N° 1169 à la Société Industrielle de Rouen.

Lecture est donnée de ce pli.

Les conclusions sont que l'ultra-violet permet d'accélérer très fortement le développement du noir d'aniline dès la température ordinaire.

La portion utile des radiations pour le développement du noir d'aniline semble comprise entre 3700 Å et 3200 Å.

Les radiations de plus courtes longueurs d'ondes, celles comprises entre 2000 et 3000 Å provoquent la formation de produits quinoniques par suite d'une oxydation trop brutale et trop poussée.

Sous l'influence de ces mêmes radiations, l'aniline libre se transforme également en produits quinoniques, même sans catalyseurs, mais plus rapidement encore en présence de sels de cuivre, de cérium et de vanadium.

Depuis, l'auteur a également étudié le développement des Indigosols sous l'influence de l'ultra-violet, et a réalisé des reproductions de clichés photographiques sur tissus.

Sur la cinétique de la fermentation lactique.

M. Cl. FROMAGEOT, au nom de M. J. ROUX et au sien, rappelle brièvement les résultats obtenus et publiés précédemment en ce qui concerne la cinétique de l'action de *B. bulgaricus*, plus ou moins fatigué, sur différents sucres.

L'étude cinétique de cette action a été poursuivie au point de vue mathématique et au point de vue expérimental et a permis de montrer un certain nombre de faits nouveaux. Ces faits concernent

essentiellement des actions en milieu acide ($p_H = 5,9$); ils se rapportent d'une part au comportement du fructose comparé à celui du glucose, d'autre part à l'action des phosphates qui présentent des particularités intéressantes, d'autre part encore à la formation, dans certains cas, d'eau oxygénée, d'autre part enfin au mécanisme intime de transformation du glucose normal en *am*-glucose.

Ces résultats formeront l'ensemble d'un prochain mémoire.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 30 NOVEMBRE 1932.

Présidence de M. PARISELLE, *président.*

RENOUVELLEMENT DU BUREAU.

Président :	MM. Michel POLONOVSKI.
Vice-présidents :	G. CHAUDRON et M. l'abbé LIÉVIN.
Secrétaire :	A. GIBERTON.
Trésorier :	M. PAGET.

Sur les aminoxydes des alcaloïdes (IX)
Action de H^2O^2 sur la narcotiméthine et l'hydrastiméthine.

MM. Max et Michel POLONOVSKI poursuivant l'étude comparée des dérivés de l'hydrastine et de la narcotine, montrent la différence que les méthines de ces deux bases présentent sous l'action de H^2O^2, à froid. Alors que la narcotiméthine se transforme directement et intégralement en narcéine, en quelques minutes, l'hydrastiméthine donne naissance à deux dérivés cristallisés : le principal, blanc, fondant à 213°, soluble dans les solutions de carbonates alcalins possède les propriétés d'un aminoxyde de méthylhydrastéine, l'autre qui ne se forme qu'en proportion minime, mais qu'on peut obtenir en traitant au B.-M. ce dernier composé par une solution d'acide chlorhydrique dilué, est jaune, insoluble dans les solutions de carbonate et donne des sels dissociables avec les acides forts. Ses propriétés sont très différentes de celles du corps blanc, mais il régénère celui-ci par hydrolyse alcaline.

Les auteurs ont étudié l'action de SO^2 et celle de l'anhydride acétique sur ces deux dérivés. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Sur la classification des sesquioxydes de fer.

MM. A. GIRARD et G. CHAUDRON présentent la suite de leurs travaux sur les oxydes de fer :

L'étude par les rayons X permet de classer les sesquioxydes cristallisés en deux groupes : les oxydes cubiques (instables) qui sont attirables à l'aimant et les oxydes rhomboédriques (stables

faiblement ferromagnétiques (point de Curie à 675° C). Dans un cas, il paraissait impossible d'appliquer la méthode précédente : lorsqu'on oxyde en milieu basique par l'eau oxygénée l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)^2$, on obtient un oxyde ferromagnétique colloïdal (oxydes de Chevallier). Les auteurs ont pu observer que cet oxyde se dissocie à basse température dans le vide (propriété de l'oxyde cubique); la magnétite ainsi formée est mise en évidence par l'analyse rœntgenographique ou par l'analyse thermomagnétique.

Sur l'analyse thermomagnétique de la pyrrothine.

MM. A. Girard et A. Michel ont établi la courbe de variation de l'aimentation de ce corps en fonction de la température. Ils confirment l'existence de la transformation réversible annoncée à 320° par M. Weiss (1911) et M. Chévenard (1921), mais ils précisent la nature de la transformation irréversible qui se produit un peu au-dessous de cette température. Un mémoire sera publié prochainement sur cette étude.

Sur la corrosion des métaux dans l'eau de mer.

M. E. Herzog expose ce qui suit :

Nous avons déjà signalé que la corrosion du fer et du duralumin est plus faible dans l'eau de mer que dans une solution de chlorure de sodium. Dans le cas du fer, les pertes de poids dans l'eau de mer varient suivant l'essai de corrosion adopté : sous pression élevée d'oxygène, la protection est la plus efficace; elle est plus faible dans les essais par immersions et émersions alternées : elle est nulle dans les essais d'immersion dans un liquide au repos (à la pression atmosphérique).

Les résultats de nos nouvelles expériences permettent d'expliquer ces différences.

Il ne peut toutefois être question de substituer une solution de chlorure de sodium pur à l'eau de mer pour les essais de corrosion. M. Evans, ainsi que MM. Bengough et Lee (1932), à la suite de leurs travaux, sont arrivés à la même conclusion.

Sur une nouvelle méthode de dosage du fluor.

MM. H. Herlemont et J. Delabre exposent ce qui suit :

Poursuivant l'étude de la méthode de dosage du fluor par le ferro-silicium dont nous avons exposé les grandes lignes dans la séance du 24 juin, nous avons constaté que la présence de grandes quantités de silice ne gênait nullement le dosage comme pouvait le laisser supposer l'hypothèse de la formation de $SiOF^2$. Nous avons constaté d'autre part que le dosage du fluor effectué sur certains produits fondus à haute température, tels que les verres, les émaux, ne pouvait donner de résultats exacts qu'après désintégration de la matière par fusion alcaline.

L'influence des impuretés du magnésium sur la dégradation des organomagnésiens.

MM. A. Duhamel et J. Hérenguel présentent les résultats suivants :

La possibilité de préparer du magnésium extra pur sous différents états physiques nous a conduits à faire une étude systématique de la dégradation des organomagnésiens par l'excès de dérivé halogéné en présence de différentes impuretés qui jouent un rôle catalytique.

La pureté du magnésium sublimé est vérifiée par attaque du métal par le mélange éther-dérivé halogéné. Dans le cas d'un magnésium commercial ordinaire. il est possible de doser les impuretés sur le résidu ainsi obtenu Avec le magnésium sublimé, l'organomagnésien donne une liqueur incolore.

Nos expériences ont été conduites en opérant avec une quantité double de la quantité théorique de dérivé halogéné, contrairement à ce qui est fait dans la pratique.

Nos essais ont porté sur le bromure d'éthyle et le bromure de benzyle.

Nous avons suivi la dégradation en fonction du temps en dosant le magnésien restant par l'iode, suivant la méthode de Job et Reicu.

Au bout de 6 heures, avec C^2H^5Br, on a : 74 0/0 de magnésien restant dans le cas du magnésium sublimé et 8,5 0/0 dans le cas du magnésium ordinaire.

Au bout de 5 heures, avec le $C^6H^5CH^2Br$, on a : 40 0/0 de magnésien restant dans le cas du magnésium sublimé et 31 0/0 avec le magnésium ordinaire.

Nous insistons beaucoup sur la grande importance de l'utilisation du magnésium sous un état physique favorable à la dissolution, c'est-à-dire tel qu'on le retire de l'appareil de sublimation et non après refusion.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux.

SÉANCE DU 1er DÉCEMBRE 1932.

Présidence de M. Dupont, *Président.*

Sur les produits de déshydratation du terpinéol α et de la terpine.

Continuant l'étude de l'utilisation de l'effet Raman pour l'analyse des mélanges terpéniques complexes, MM. G. Dupont, J. Lévy et Mlle Marot ont appliqué cette méthode au cas des produits de déshydratation du terpinéol et de la terpine. Ces produits sont toujours complexes. A côté du dipentène et du terpinolène, produits normaux de la déshydratation, on trouve une proportion

parfois élevée de cinéol-1.4 et d'α-terpinène et de moindres quantités de γ-terpinène et de trois constituants qui n'ont pas encore été identifiés.

1° La déshydratation du terpinéol par l'acide oxalique aqueux à 100°, de même que par l'acide formique, donne environ 40 0/0 de cinéol-1.4 et des proportions comparables entre elles d'α- et de γ-terpinènes, de dipentène et de terpinolène ;

2° La déshydratation catalytique par l'alumine vers 180° ne donne que des traces de cinéol-1.4, mais surtout du dipentène et de l'α-terpinène avec des proportions moindres de terpinolène ;

3° La déshydratation de la terpine pure par l'acide oxalique sec donne 11 0/0 de cinéol-1-4, le reste étant presque exclusivement constitué d'α-terpinène et de dipentène.

Sur les oxydations par l'oxyde de sélénium en série terpénique.

M. G. Dupont, au nom de MM. J. Allard, R. Dulou et au sien, communique ce qui suit :

Les récents travaux de Riley et Morley ont montré que l'oxyde de sélénium oxyde facilement les carbones méthyléniques activés par le voisinage d'un groupement CO ou d'une double liaison.

Les auteurs ont appliqué cette méthode au pinène et au nopinène et ont obtenu de la verbénone et de la pinocarvone avec un bon rendement.

Cette méthode peut être étendue à d'autres terpènes. Des recherches dans ce sens sont en cours et feront l'objet d'une communication ultérieure.

La tautomérie anneau-chaîne et la théorie de la synionie.

M. Kirrmann rappelle le type de tautomérie anneau-chaîne étudié par Thorpe et Ingold et ajoute quelques exemples tirés de la chimie des terpènes. Il montre qu'à ce groupe il convient d'ajouter un autre type, celui du chlorure de succinyle et des corps analogues. Après un essai de systématique des différents cas possibles, il expose le point de vue ionique qui permet de rapprocher étroitement les deux types d'isomérie anneau-chaîne du type allylique conformément à la théorie de la synionie de Prévost et Kirrmann.

Sur les équilibres du fer dans les vins.
Applications à l'étude du mécanisme de la casse blanche.

M. Ribéreau-Gayon fait l'exposé suivant, illustré d'expériences :

Dans les vins maintenus à l'abri de l'air, la totalité du fer est à l'état Fe^{++} ; lorsque, à la suite d'un contact avec l'air, ils contiennent de l'oxygène dissous, une fraction de Fe^{++} passe à l'état de Fe^{+++}, mais jamais la totalité quelle que soit la durée du contact avec l'oxygène ; un vin aéré contient Fe^{++} et Fe^{+++} en équilibre.

Lorsque la concentration en ions ferriques libres, qui dans un vin donné est accrue en particulier par la présence de traces de cuivre et par la filtration, atteint une certaine valeur, ils sont inso-

lubilisés en présence de l'anion phosphorique, toujours en grand excès dans les vins. Le colloïde formé flocule, et le vin se trouble (casse blanche des vins blancs), avec une vitesse dépendant essentiellement de la présence de matières albuminoïdes qui facilitent la floculation et de la concentration en gomme qui joue au contraire le rôle de colloïde protecteur. La floculation entraîne diverses substances minérales et organiques, ce qui explique la complexité chimique du trouble.

Les ions ferriques présents dans les vins aérés sont en majeure partie engagés dans des complexes de stabilités diverses. Dans certains vins, en particulier dans les vins partiellement désacidifiés, il se forme des complexes dans lesquels le fer est dissimulé au ferrocyanure et qui sont décomposés par addition d'acide chlorhydrique ; ce caractère correspond toujours à une inaptitude très caractérisée de ces vins au trouble de la casse blanche, même pour des enrichissements élevés en fer.

Pour essayer de prévoir le complexe susceptible de se former dans les vins entre l'ion ferrique et les acides organiques du vin, des solutions décinormales de ces acides, contenant 10 mg. par litre d'ion ferrique, ont été amenées à des p_H compris entre 2 et 6 (le p_H du vin étant voisin de 3) ; les réactions du sulfocyanure et du ferrocyanure ont été essayées. Il y a pour chacune de ces solutions une échelle de p_H dans laquelle le complexe n'existe pas, une échelle plus élevée dans laquelle les ions ferriques sont totalement engagés dans le complexe, et une échelle intermédiaire dans laquelle le complexe est partiellement scindé.

A la discussion consécutive prennent part MM. Chelle et Kirrmann.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 151. — Appareil pour le microdosage des groupes éthoxyle, méthoxyle, et de la glycérine; par R. GUILLEMET.

(24.3.1932.)

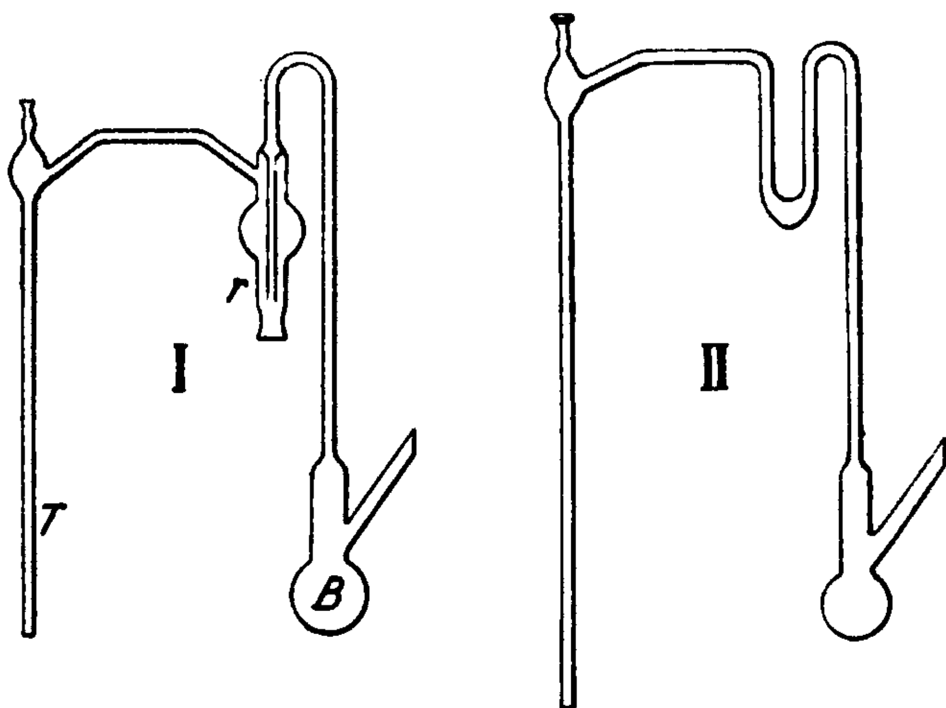
Le principe de la méthode de dosage des groupes éthoxyle et méthoxyle dans une substance organique est d'attaquer cette substance par l'acide iodhydrique concentré, puis d'entraîner l'iodure alcoolique formé dans une solution de nitrate d'argent, à l'aide d'un courant de gaz carbonique; l'iodure d'argent obtenu est ensuite pesé. Les vapeurs d'iode, provenant de la décomposition de l'acide iodhydrique à l'ébullition, ayant tendance à être entraînées par le courant gazeux, sont arrêtées par barbotage dans une suspension de phosphore rouge. C'est la méthode de Zeisel.

Pour les quantités de substance de l'ordre de quelques milligrammes, Pregl (1) a décrit un micro-Zeisel et les résultats qu'il a

(1) F. Pregl. *La micro-analyse organique quantitative.* Traduction d'après la deuxième édition allemande, par Georges Welter, 1 vol. in-8°, 223 p., 47 fig.; *Les Presses Universitaires*, Paris, 1923.

obtenus dans ses dosages du groupe méthoxyle sont absolument significatifs de la parfaite mise au point du mode opératoire. L'appareil qu'il a employé est représenté par le schéma I. Nous avons nous-mêmes eu l'occasion de faire des dosages du groupe méthoxyle par la technique de Pregl, et nous avons toujours obtenu des chiffres entièrement satisfaisants.

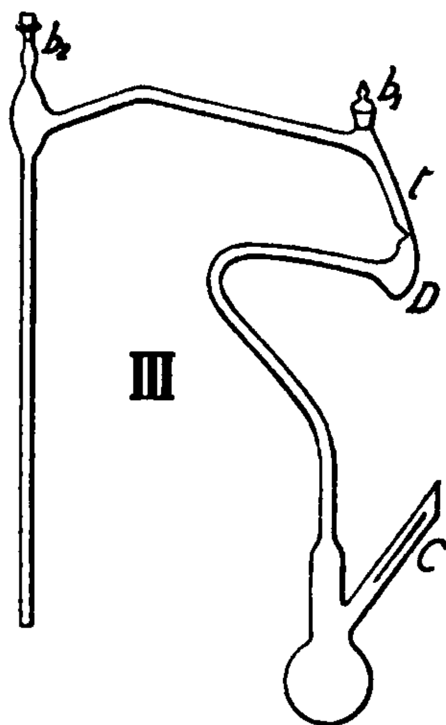
Il n'en a plus été ainsi lorsque nous avons essayé avec cet appareil de doser le groupement éthoxyle ; les résultats furent alors systématiquement déficients et ils se rapprochèrent d'autant plus du chiffre théorique que l'entraînement de l'iodure d'éthyle par le gaz carbonique fut continué plus longtemps. Nous avons immédiatement pensé que l'iodure d'éthyle se dissout partiellement dans l'eau tenant en suspension le phosphore rouge ; le courant gazeux tend ensuite à le libérer de plus en plus complètement de cette dissolution.



Dans le but d'éviter cette perte d'iodure d'éthyle, nous avons tout d'abord construit un appareil dans lequel nous avons supprimé la suspension de phosphore rouge ; le petit réservoir destiné à la recevoir est remplacé par un simple tube en U muni d'un renflement à sa partie inférieure (voir schéma II). A la seule condition de régler minutieusement le micro-brûleur sous le ballon d'attaque, on réussit aisément à ce que tout l'iode dégagé se condense dans ce tube en U et à ce qu'il n'en arrive pas la moindre trace dans la solution alcoolique de nitrate d'argent. L'entraînement de l'iodure d'éthyle est d'ailleurs total en 10 ou 15 minutes avec ce dispositif, et grâce à lui nous avons effectué dans d'excellentes conditions des dosages du groupe éthoxyle sur des corps purs ; nous avons obtenu des résultats toujours très voisins des chiffres calculés d'après les

formules. Evidemment, il suffit de chauffer un peu trop pendant une ou deux minutes pour obtenir de l'iodure d'argent en excès.

Aussi avons-nous été conduit à imaginer un appareil offrant davantage de sécurité et ne présentant pas l'inconvénient de celui de Pregl. Sur le conseil de M. le professeur Nicloux, nous avons disposé sur le trajet suivi par les gaz quelques petits cristaux d'iodure de potassium mouillés d'une goutte d'eau. Pour plus de sûreté encore, nous avons allongé par un coude la partie de l'appareil comprise entre le ballon où se fait l'attaque de la substance et le tube contenant les cristaux d'iodure (appareil représenté par le schéma III). De cette façon, une grande partie de l'iode se condense



déjà dans la branche montante et les dernières fractions sont totalement absorbées par l'iodure de potassium ; la goutte d'eau humectant les cristaux ne dissout aucune quantité appréciable d'iodure d'éthyle.

Pratiquement, après avoir effectué la pesée de la substance à la microbalance, on commence par introduire trois ou quatre petits cristaux d'iodure de potassium dans l'appareil. On trempe le bouchon b_1 dans de l'eau distillée et on le met en place ; de l'eau s'écoule et vient humecter les cristaux, s'il y en a un petit excès, cet excès tombe dans la boule D. On met également en place le bouchon b_2 après l'avoir lui-même trempé dans l'eau de façon à réaliser un joint étanche Puis on dispose l'appareil sur son support et on effectue l'attaque de la substance et l'entraînement de l'iodure d'éthyle, exactement selon les indications de Pregl ; il suffit de faire passer le courant de gaz carbonique pendant 10 minutes après la fin de l'attaque pour être certain que l'entraînement de l'iodure d'éthyle est total. On termine le dosage gravimétriquement en

recueillant et séchant l'iodure d'argent dans un filtre d'Iéna en verre aggloméré 13 f. G. 3; ce filtre (2) peut être pesé plus rigoureusement et plus vite que le filtre à tampon d'amiante décrit par Pregl.

Naturellement, ce dispositif convient parfaitement au dosage du groupe méthoxyle, ainsi que nous l'avons d'ailleurs vérifié. Nous nous bornerons à donner ici quelques-uns des résultats que nous avons obtenus dans des dosages du groupement éthoxyle :

Substance employée	Prise d'essai (en mg.)	Poids de IAg obtenu (en mg.)	Pourcentage de (C^2H^5O) trouvé	Pourcentage calculé	Erreur commise
$CH=(COOC^2H^5)^2$ $\vert$ $CH=(COOC^2H^5)^2$	4,450	13,160	56,7	56,6	+ 0,18 0/0
	2,273	5,730	56,7	»	+ 0,18 0/0
	2,129	6,265	56,4	»	— 0,35 0/0
	3,050	9,000	56,5	»	— 0,18 0/0
$CCl^3.C<^{HOH}_{COOC^2H^5}$	3,253	3,550	20,3	20,3	0
	4,834	5,080	20,1	»	— 1 0/0
	2,845	3,085	20,5	»	+ 1 0/0

Il nous a paru particulièrement intéressant d'essayer à l'aide de l'appareil représenté par le schéma III, de doser de petites quantités de glycérine en solution aqueuse en utilisant la méthode de Zeisel-Fanto : formation d'iodure d'isopropyle par action de l'acide iodhydrique concentré sur la glycérine et transformation de l'iodure d'isopropyle en iodure d'argent au contact d'une solution alcoolique de nitrate d'argent. Bien que la réaction dégage par elle-même 2,5 mol. d'iode pour 1 mol. de glycérine, nous avons constaté que les cristaux humides d'iodure de potassium constituaient encore dans ce cas une garde suffisante. Pour plus de sûreté, nous conseillons cependant d'employer un appareil ayant un coude de plus à sa branche montante. Le mode opératoire est exactement le même que celui dont nous venons de parler à propos du dosage des groupes éthoxyle et méthoxyle. Il suffit, pour que l'attaque de la glycérine se produise, de ne pas diluer l'acide iodhydrique. Dans ce but, à l'aide de la flamme du microbrûleur et en laissant grande ouverte la tubulure latérale C (voir schéma III), on évapore au préalable la solution de glycérine jusqu'à la réduire à 1/10 cm³ environ. A partir de 1 cm³ de solution initiale, cette évaporation ne demande pas plus de 10 minutes et les pertes de glycérine ne sont nullement à craindre tant qu'il reste quelques gouttes de liquide dans le ballon. On peut d'ailleurs augmenter la capacité de ce ballon de façon à pouvoir évaporer plusieurs centimètres cubes de liquide initial, ce qui permet de doser la glycérine dans des solutions extrêmement diluées.

Les résultats que l'on obtient sont quasi théoriques ainsi que le montrent les chiffres ci-dessous :

(2) R. Guillemet. Emploi des filtres d'Iéna, en verre aggloméré, en microanalyse gravimétrique. Application aux dosages du soufre par pesée de sulfate de benzidine et de l'urée par pesée de dixanthylurée (Notes de laboratoire), *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 1612.

Solution employée	Prise d'essai (en cm³)	Poids de IAg obtenu (en mg.)	Quantité de glycérine tr. (en mg.)	Quantité de glycérine calc. (en mg.)	Erreur commise
Solution aqueuse de glycérine contenant 0,8532 g. de glycérine pure dans 150 cm³.	0,505	7,410	2,900	2,873	+ 1 0/0
	0,50	7,290	2,850	2,844	+ 0,2 0/0
	0,50	7,300	2,855	2,844	+ 0,4 0/0
	0,50	7,390	2,870	2,844	+ 1 0/0
	0,30	4,370	1,710	1,707	+ 0,2 0/0

Naturellement, s'il existe dans la solution de glycérine des corps organiques renfermant des groupes éthoxyles ou méthoxyles, ou encore des acides halogénés ou des halogénures métalliques, le dosage de glycérine devient impossible. Nous nous proposons d'ailleurs de rechercher prochainement un moyen simple de faire le dosage de glycérine en présence d'acide chlorhydrique et de chlorures.

(Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg, Laboratoire de micro-analyse.)

N° 152. — Contributions à l'étude des dérivés de la biindone. III° note. Action de la biindone sur les aldéhydes alcoyliques; par Mircea V. IONESCU et Horia SLUSANSCHI.

(6.6.1932.)

L'étude de l'action de la biindone sur les aldéhydes alcoyliques, en solution alcoolique et en présence d'éthylate alcalin ou d'alcali à froid, a été entreprise en vue d'obtenir des produits analogues ou identiques aux produits de l'action des agents ci-dessus sur les bis-biindones, ce qui aurait permis d'éclaircir la structure de ces derniers.

Dans les conditions ci-dessus, la biindone ne réagit que sur l'aldéhyde formique, avec formation d'une substance considérée provisoirement comme une méthylène-biindone, dont nous avons obtenu aussi quelques dérivés qui paraissent confirmer la constitution attribuée, mais ne sont nullement comparables avec les produits de l'action des agents ci-dessus sur les bis-biindones.

Pour élucider la nature des phénomènes de transformation et des produits de réaction obtenus dans l'étude de l'action des alcalis alcooliques et des alcoolates alcalins sur les dérivés bis-biindoniques (1), nous avons cru nécessaire d'étudier la condensation des aldéhydes avec la biindone en milieu alcalin-alcoolique et en présence d'éthylate de sodium. On pouvait s'attendre *a priori*, à isoler ainsi directement les produits de transformation des dérivés bis-biindoniques sous l'action des agents mentionnés. Dans ce but nous avons étudié la condensation de l'aldéhyde éthylique avec la biindone en présence d'éthylate de sodium ou de soude alcoolique, et la condensation de l'aldéhyde formique avec la biindone en présence de soude alcoolique. La totalité de ces essais ont été faits à froid et les résultats obtenus sont les suivants :

(1) Ce *Bulletin*, 1932, t. 51, p. 1245.

Dans le cas de l'action de la biindone sur l'aldéhyde éthylique, aucune réaction n'a eu lieu, ni en présence d'éthylate de sodium, ni en présence de soude alcoolique.

Dans le cas de l'action de la biindone sur l'aldéhyde formique en présence de soude alcoolique, la réaction a lieu presque quantitativement. On isole un produit de condensation de couleur jaune-citron, cristallin, fondant à 218°, qui peut être cristallisé dans le benzène. Ce produit est difficilement soluble dans l'alcool bouillant avec une coloration rose-orangée; il se dissout dans les alcalis ou l'ammoniaque alcoolique, lentement à froid avec une coloration rose, rapidement à chaud avec une coloration rouge-orangé intense. D'après son comportement et sa composition, cette substance correspond à la formule $C^{19}H^{18}O^{3}$ et peut avoir la constitution de la méthylène-biindone $C^{10}H^{8}O^{3}{=}CH^{2}$ ou d'un isomère.

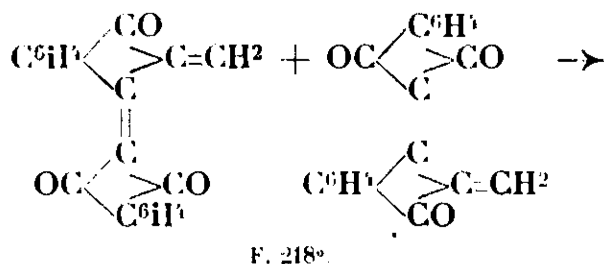
En étudiant de plus près cette substance nous avons obtenu les résultats suivants :

a) La substance n'est pas transformée sous l'action de l'éthylate de sodium.

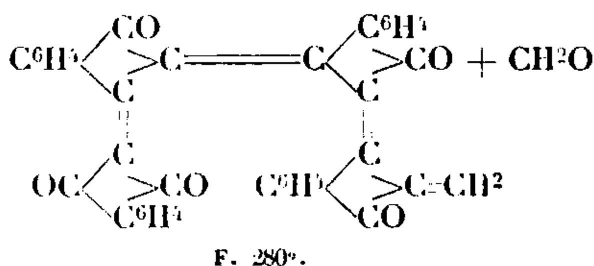
b) La substance reste non transformée sous l'action de l'indanedione en présence d'éthylate de sodium à froid.

c) Par ébullition avec l'acide acétique cristallisable, la substance se dissout lentement et se transforme quantitativement en un dérivé de couleur noir-violacé, fondant à 280°. Ce dérivé est pratiquement insoluble dans les dissolvants habituels (alcool, acétone, chloroforme, benzène, toluène, xylène, acide acétique). Sa suspension alcoolique. traitée avec de la potasse et chauffée, donne une coloration bleu intense (de la nuance du bleu de méthylène). L'ammoniaque ne donne pas une réaction analogue, ce qui démontre que sous l'action de la potasse alcoolique cette substance subit une profonde transformation.

Les conditions de formation de ce dérivé et sa composition correspondant à la formule $C^{37}H^{18}O^{5}$ de la méthylène-anhydro-bis-biindone, nous ont conduit à considérer comme probable le mécanisme de réaction suivant :



F. 218°.



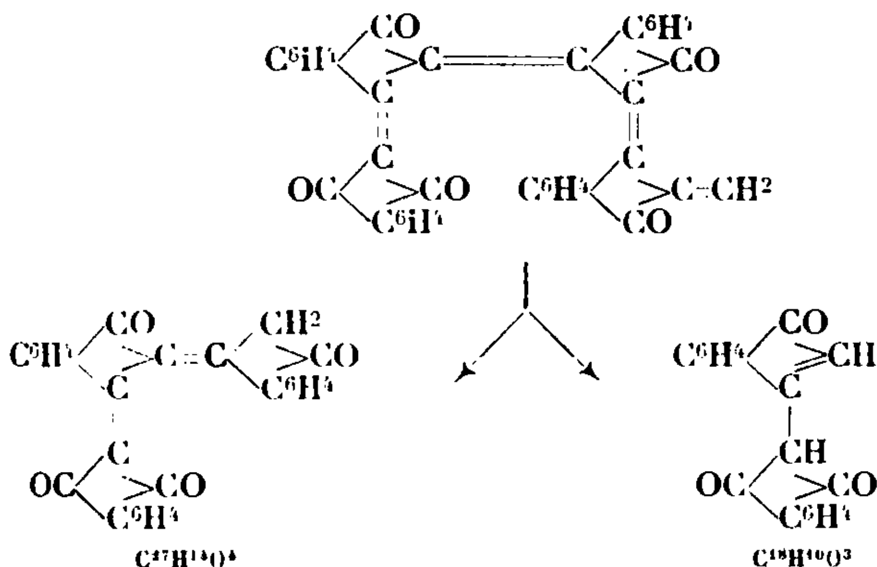
F. 280°.

d) Sous l'action de l'éthylate de sodium en solution alcoolique à chaud, la substance considérée comme méthylène-anhydro-bis-biindone est transformée. Du produit de la réaction nous avons isolé deux substances : l'une de couleur jaune intense, cristalline, fondant à 335°, l'autre de couleur jaune-crème, amorphe, se résinifiant lentement vers 185°.

La substance jaune fondant à 335° est soluble dans l'alcool, le benzène, le nitrobenzène, etc. Dans les alcalis alcooliques, elle se dissout lentement à chaud avec une coloration jaune-clair.

La substance jaune-crème amorphe, très facilement soluble dans presque tous les dissolvants habituels, à l'exception de l'éther de pétrole, se dissout dans les alcalis alcooliques avec une coloration bleu-vert.

En tenant compte de la composition de ces substances et des possibilités de scission de la substance considérée comme méthylène-anhydro-bis-biindone, le dérivé fondant à 335°, auquel correspond la formule $C^{27}H^{14}O^4$, pourrait avoir la constitution d'une anhydro-tris-indanedione, et le dérivé amorphe se résinifiant vers 185°, auquel correspond la formule $C^{18}H^{10}O^3$, la constitution d'un isomère de la biindone :



Des recherches ultérieures tâcheront de préciser la structure des dérivés ci-dessus et la nature des réactions que présente la substance considérée provisoirement comme méthylène-biindone. Mais, on peut affirmer dès maintenant que les produits obtenus par nous dans l'étude de la condensation de la biindone avec l'aldéhyde formique en milieu alcalin-alcoolique, ne sont nullement comparables, du point de vue de leur composition et de leur comportement chimique, avec les produits de transformation des dérivés bis-biindoniques sous l'action des alcalis alcooliques et de l'éthylate de sodium. De sorte que pour éclaircir le mécanisme de la transformation des bis-biindones sous l'action des agents ci-dessus et la structure des produits qui en résultent, le problème devra être poursuivi par une autre voie et fera l'objet de recherches ultérieures.

Partie expérimentale

Action de la biindone sur l'aldéhyde éthylique en présence d'éthylate de sodium.

A la solution de 1,8 g. de Na métallique dans 100 cm^3 d'alcool absolu on ajoute 10 g. de biindone et 2,5 cm^3 d'aldéhyde éthylique fraîchement distillé. On laisse la solution reposer pendant 24 heures dans un flacon bouché, puis on la verse dans 250 cm^3 d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, on agite et on filtre la masse brune précipitée, en la lavant sur le filtre avec de l'eau. Le produit séché est cristallisé dans l'acide acétique et se montre identique à la biindone (9 g. ; F. 206°; coloration rouge-violet caractéristique avec les alcalis alcooliques ou aqueux), restée non transformée dans ces conditions.

Action de la biindone sur l'aldéhyde éthylique en présence de soude hydro-alcoolique.

A la solution de 1,8 g. de Na métallique et de 10 g. de biindone dans 150 cm^3 d'alcool ordinaire on ajoute 50 cm^3 d'eau et 4 cm^3 d'aldéhyde éthylique fraîchement distillé. On laisse la solution reposer pendant 24 heures dans un flacon bouché, puis on la verse dans 400 cm^3 d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique; on agite et on filtre la masse brune précipitée, en la lavant sur le filtre avec un peu d'eau. Le produit séché est cristallisé dans l'acide acétique et se montre identique à la biindone (9 g. ; F. 206°, coloration rouge-violet caractéristique avec les alcalis alcooliques ou aqueux), restée non transformée.

Action de la biindone sur l'aldéhyde formique en présence de soude hydro-alcoolique.

On dissout à l'ébullition 11,5 g. de biindone dans une solution de 1 g. de Na métallique dans 250 cm^3 d'alcool ordinaire. A la solution refroidie et filtrée on ajoute 5 cm^3 d'une solution aqueuse d'aldéhyde formique à 20 0/0 et on laisse le tout reposer pendant 24 heures. Après ce laps de temps on verse la solution, dont la couleur est devenue rouge-orangé, dans 500 cm^3 d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Le produit précipité est filtré, lavé à l'eau, séché à 105° et cristallisé dans 3 litres de benzène. On obtient ainsi 8.2 g. d'une substance qui par deux nouvelles cristallisations devient pure et fond à 218° avec décomposition.

Analyse. — I. Subst., 0,1051 g. ; CO^2, 0,3091 g. ; H^2O, 0,0327 g. — II. Subst., 0,0958 g. ; CO^2, 0,2796 g. ; H^2O, 0,0298 g. — Trouvé : I. C 0/0, 79, 60 ; H 0/0, 3,43. II. C 0/0, 79,59 ; H 0/0, 3,45. — Calculé pour $C^{19}H^{10}O^3$: C 0/0, 79,72 ; H 0/0, 3,49.

Propriétés : Cette substance, à laquelle nous attribuons provisoirement la constitution d'une méthylène-biindone, se présente en fines aiguilles d'une couleur jaune-citron pâle. Elle est difficilement soluble dans l'alcool bouillant avec une coloration rose-orangé ;

dans les alcalis ou l'ammoniaque alcoolique elle se dissout lentement à froid, rapidement à chaud, avec une coloration rouge-orangé intense.

Action de l'éthylate de sodium sur la méthylène-biindone (F. 218°).

A la solution de 0.2 g. de Na métallique dans 20 cm³ d'alcool absolu on ajoute 2 g. de méthylène-biindone et on fait bouillir la solution pendant 20 minutes dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après ce laps de temps le contenu du ballon est versé dans 100 cm³ d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique. La masse précipitée est filtrée et lavée à l'eau, puis séchée et cristallisée dans 600 cm³ de benzène. On obtient ainsi la méthylène-biindone initiale, non transformée (F. 218°, coloration rouge-orangé avec les alcalis alcooliques).

Action de l'indanedione sur la méthylène-biindone (F. 218°) en présence d'éthylate de sodium.

A la solution de 0,3 g. de Na métallique dans 20 cm³ d'alcool absolu on ajoute 1 g. d'indanedione et 1 g. de méthylène-biindone, et on laisse la solution reposer pendant 24 heures dans un flacon bouché, puis on la verse dans 100 cm³ d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique. La masse précipitée, filtrée, lavée à l'eau et séchée est bouillie d'abord avec 25 cm³ d'alcool et filtrée immédiatement à chaud. Sur le filtre reste insoluble une substance (0,9 g.) qui après une cristallisation dans le benzène se montre identique à la méthylène-biindone initiale (F. 218°, coloration rouge-orangé avec les alcalis alcooliques), restée non transformée dans ces conditions.

Action de l'acide acétique cristallisable sur la méthylène-biindone (F. 218°).

On fait bouillir pendant une heure 2 g. de méthylène-biindone avec 500 cm³ d'acide acétique cristallisable et on filtre immédiatement à chaud la substance cristalline noire-violacée séparée pendant ce laps de temps (1,5 g.) en la lavant sur le filtre d'abord avec un peu d'acide acétique, puis avec de l'alcool. La substance ainsi obtenue est parfaitement pure et fond à 280° (déc.).

Analyse. — I. Subst. 0,1024 g. ; CO^2, 0,3081 g. ; H^2O, 0,0298 g. — II. Subst. 0,1321 g. ; CO^2, 0,3967 g. ; H^2O, 0,0379 g. — Trouvé : I. C 0/0, 82,05 ; H 0/0, 3,23. II. C 0/0, 81,90 ; H 0/0, 3,18. — Calculé pour $C^{37}H^{18}O^5$: C 0/0, 81,91 ; H 0/0, 3,32.

Propriétés : Cette substance, à laquelle nous attribuons provisoirement la constitution d'une méthylène-anhydro-bis-biindone, est pratiquement insoluble dans les dissolvants organiques habituels (alcool, acétone, chloroforme, benzène, toluène, xylène, acide acétique, etc.). Sa suspension alcoolique donne avec les alcalis à chaud une coloration bleu de la nuance du bleu de méthylène. L'ammoniaque ne donne pas une réaction analogue.

Action de l'éthylate de sodium
sur la méthylène-anhydro-bis-biindone (*F. 280°*).

A la solution de 1 g. de Na métallique dans 150 cm³ d'alcool absolu on ajoute 1,7 g. de méthylène-anhydro-bis-biindone et on fait bouillir le tout pendant 15 minutes. La solution alcoolique bleue au commencement, devient vert-émeraude. On refroidit le produit de la réaction et on filtre après 30 minutes la substance cristalline de couleur jaune d'œuf qui s'est déposée (0,3 g.). Par une nouvelle cristallisation dans l'alcool la substance devient pure et fond à 335°.

Analyse. — I. Subst., 0,0913 g. ; CO^2, 0,2685 g. ; H^2O, 0,0296 g. — II. Subst., 0,0911 g. ; CO^2, 0,2676 g. ; H^2O, 0,0298 g. — Trouvé : I. C 0/0, 80,20 : H 0/0, 3,60. II. C 0/0, 80,11 ; H 0/0, 3,63. — Calculé pour $C^{27}H^{14}O^4$: C 0/0, 80,59 ; H 0/0, 3,48.

Propriétés : Cette substance, à laquelle nous attribuons provisoirement la constitution d'une anhydro-tris-indanedione, se dissout lentement dans les alcalis alcooliques avec une coloration jaune qui ne diffère nullement de la couleur de la solution alcoolique de cette substance.

Les eaux mères alcooliques de la réaction, refroidies et débarrassées de la substance déposée ci-dessus, sont acidulées avec de l'acide acétique cristallisable et versées dans 700 cm³ d'eau. La masse brune-rougeâtre précipitée est filtrée, lavée à l'eau et séchée lentement avec précaution (1,25 g.). On la purifie par précipitation fractionnée avec de l'éther de pétrole de sa solution benzénique concentrée ; on obtient ainsi une substance amorphe, de couleur jaune-crème, se résinifiant lentement vers 185°.

Analyse. — I. Subst., 0,0945 g. ; CO^2, 0,2728 g. ; H^2O, 0,0303 g. — II. Subst., 0,0935 g. ; CO^2, 0,2698 g. ; H^2O, 0,0302 g. — Trouvé : I. C 0/0. 78,73 ; H 0/0, 3,56 g. II. C 0/0, 78,69 ; H 0/0, 3,67. — Calculé pour $C^{18}H^{10}O^3$: C 0/0, 78,83 ; H 0/0, 3,64.

Propriétés : Cette substance, à laquelle nous attribuons provisoirement la constitution d'un isomère de la biindone, est extrêmement soluble dans presque tous les dissolvants organiques (alcool, acétone, chloroforme, benzène, toluène, etc.), à l'exception de l'éther de pétrole. La solution alcoolique de cette substance donne avec les alcalis une coloration bleu-verdâtre.

Institut de Chimie de l'Université de Cluj (Roumanie.)

N° 153. — Réactions photochimiques dans la série des o-nitro-benzylidène-acétals. VII. (1). (o-Nitro-benzylidène-1.2-glycérine) ; par Ioan TANASESCU et Eugen MACOVSKI.

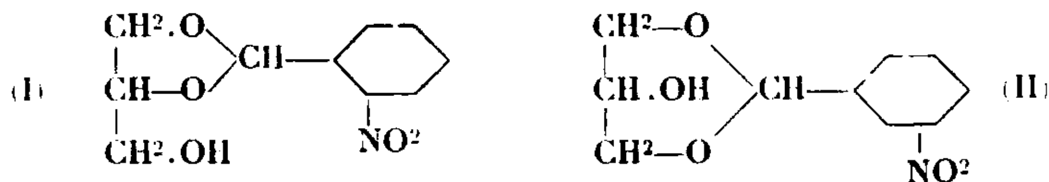
(5.8.1932.)

Lors de la condensation de l'*o*-nitrobenzaldéhyde avec la glycérine, on ne peut isoler que l'acétal cyclique pentalomique, l'*o*-nitro-benzylidène-1.2-glycérine.

Le comportement photochimique de ses dérivés benzoylés a été également étudié.

(1) Voir la note VI. Ce *Bulletin*, 1932, t. 51, p. 1371.

Dans un mémoire antérieur (2) nous avons étudié la préparation et le comportement photochimique de l'*o*-nitro-benzylidène-1.2-glycérine (I) :



A l'occasion de cette étude nous avons signalé que dans le cas de la condensation de l'*o*-nitro-benzaldéhyde avec la glycérine l'*o*-nitro-benzylidène-1.2-glycérine (I) prend naissanee exclusivement et nous n'avons pas pu surprendre la formation de l'isomère : l'*o*-nitro-benzylidène-1.3-glycérine (II) (3), auquel on pouvait s'attendre d'après les recherches analogues effectuées par H. Hibbert et ses collaborateurs (4).

En répétant cette synthèse exactement d'après les indications données par H. Hibbert et N. Carter dans le cas du *p*-nitro-benzaldéhyde (5), nous n'avons pas non plus réussi à isoler autre chose que l'acétal pentatomique (I). Les essais pour isoler les deux isomères ont été effectués tant au moyen des solvants adéquats (benzène-benzine), que par distillation fractionnée sous pression réduite. Dans tous ces cas on obtient un produit unique, huileux, dont la constitution a été définitivement précisée comme étant celle de l'*o*-nitro-benzylidène-1.2-glycérine (I). Nous ne voulons pas cependant affirmer par là, que la formation de l'isomère hexatomique (II) soit exclue, mais nous sommes d'avis que probablement dans ce cas, d'un côté l'équilibre serait déplacé en faveur de l'acétal pentaatomique (I) et d'une autre part, la séparation des isomères nécessiterait une technique plus subtile que dans les cas étudiés par H. Hibbert et ses collaborateurs.

L'établissement de la constitution de cette substance (I) a été effectué de la manière suivante :

a) L'acétal (I) a été méthylé (à l'aide de l'iodure de méthyle et

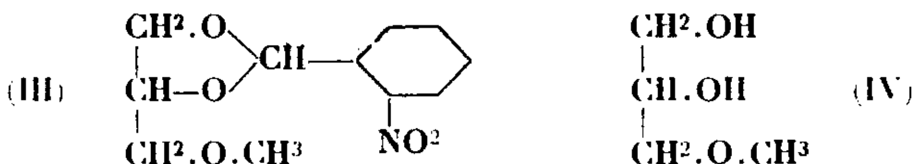
(2) I. Tanasescu et E. Macovski, ce *Bull.*, 1929, t. 45, p. 1022.

(3) *Note* : Dans une petite note, H. Hibbert (*Canadian J. Research*, 1930, t. 2, p. 217), croit que dans cette étude nous avons contesté la possibilité de formation des acétals cycliques-hexaatomiques par la condensation du *p*-nitro-benzaldéhyde, du benzaldéhyde, etc., avec la glycérine. Nous précisons qu'exclusivement dans le cas de l'*o*-nitro-benzaldéhyde, même en opérant d'après les indications de H. Hibbert et collaborateurs, nous n'avons pu isoler que l'acétal cyclique pentatomique. La possibilité de formation de l'acétal hexaatomique correspondant nous a paru tellement évidente, que nous avons annoncé l'intention d'étudier son comportement photochimique (Ce *Bull.*, 1929, t. 45, p. 1025). Sur les synthèses effectuées dans cette direction par H. Hibbert nous ne nous sommes pas prononcés, car nous n'avons pas répété ces synthèses.

(4) H. Hibbert et collaborateurs, *Am. chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 2235-2242-3120-3376.

(5) H. Hibbert et N. Carter, *Am. chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 3381.

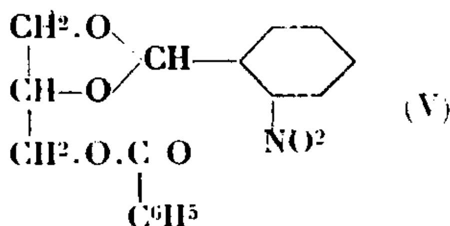
de l'oxyde d'argent) et on a obtenu de la sorte l'*o*-nitro-benzylidène-1.2-méthyléther-3-glycérine (III), substance huileuse, bouillant



à 204-205° sous 13 mm., et qui par l'hydrolyse se scinde en *o*-nitrobenzaldéhyde et l'α-méthyléther de la glycérine (IV), identifiée à l'aide de ses constantes physiques.

b) En partant de l'α-méthyléther de la glycérine (IV), obtenu d'après les indications de A. Grün et F. Bockisch (6), par condensation avec l'*o*-nitro-benzaldéhyde on obtient toujours l'*o*-nitrobenzylidène-1.2-méthyléther-3-glycérine (III), parfaitement identique avec celui obtenu par la méthylation directe de l'*o*-nitrobenzylidène-1.2-glycérine (I).

Dans le mémoire antérieur (2) nous avons montré que par la benzoylation de l'*o*-nitro-benzylidène-1.2-glycérine (I), on obtient l'*o*-nitro-benzylidène-1.2-benzoyl-3-glycérine (V), que nous avons



décrite comme une substance visqueuse. En répétant cette opération et en changeant les conditions de purification nous avons réussi à isoler deux isomères : l'un solide, cristallin, F. 125-126° et un autre visqueux. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats de H. Hibbert et ses collaborateurs, qui eux aussi ont réussi à obtenir deux isomères par des benzoylations analogues tant des acétals cycliques pentatomiques, que des acétals cycliques hexaatomiques (7). Cette isomérie est provoquée par la position des substituants par rapport au plan cyclique et a été démontrée théoriquement et expérimentalement par H. Hibbert et par l'un de nous dans un cas analogue (8).

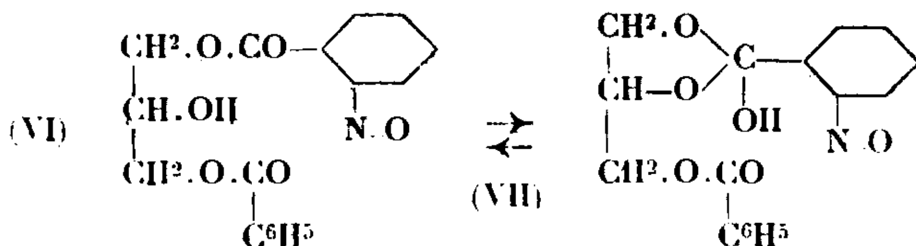
L'étude du comportement photochimique de ces deux isomères a montré que l'isomère solide (F. 125-126°) s'isomérise sous l'action de la lumière et engendre une substance solide fondant à 120-122°. Il est intéressant d'observer que par l'insolation de l'isomère solide dans des conditions identiques (solution benzénique) on n'obtient pas toujours une substance solide (F. 120-122°) ; parfois la substance résultant de l'isomérisation photochimique a une consistance visqueuse. Les données analytiques montrent que les deux substances sont isomères.

(6) A. Grün et F. Bockisch, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 3471.
(7) H. Hibbert et N. Carter, *Am. chem. Soc.*, 1928, t. **50**, p. 3376.
(8) D. Radulescu et I. Tanasescu, *Bull. Soc. Sci. Cluj*, 1924, t. **2**, p. 216.

En partant de l'isomère visqueux de l'*o*-nitrobenzylidène-1.2-benzoyl-3-glycérine (V), on obtient toujours, par insolation, comme produit secondaire de l'isomérisation photochimique une substance visqueuse, dont le comportement physico-chimique indique l'identité avec l'isomère visqueux, qu'on obtient parfois par insolation de l'isomère solide de l'*o*-nitro-benzylidène-1.2-benzoyl-3-glycérine.

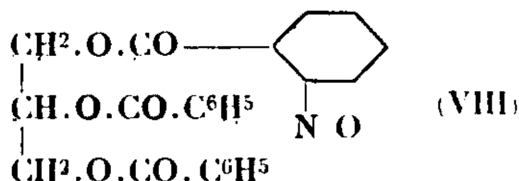
Ce comportement nous autorise à admettre que sous l'action de la lumière et dans des conditions qui n'ont pas pu être précisées, il s'effectue une isomérisation préalable de (V) — l'isomère solide — en son isomère visqueux et celui-ci subit ensuite une isomérisation plus profonde sous l'action de la lumière. Des comportements analogues ont été observés par nous dans le cas des *o*-nitro-benzylidène-polyols (9).

En ce qui concerne la constitution de l'isomère qui prend naissance par insolation, vu nos dernières recherches dans cette direction (10), nous lui attribuons la formule (VI), soit celle d'une



o-nitroso-benzoyl-1-beuzoyl-3-glycérine. Mais nous pensons toujours que, très probablement, les substances du type (VI) sont dans un équilibre dynamique qu'on représenterait par le schéma (VII).

Par la benzoylation des isomères photochimiques (VI) — forme cristalline (120°), ou forme visqueuse, — on obtient une seule substance, de consistance visqueuse, à laquelle nous attribuons la formule (VIII) : *o*-nitroso-benzoyl-1-dibenzoyl-2.3-glycérine, et dont le



comportement physico-chimique montre l'identité avec le produit décrit par nous dans le mémoire antérieur (2) et obtenue par la benzoylation directe de l'isomère que donne l'insolation de l'*o*-nitrobenzylidène-1.2-glycérine (I).

Des recherches sont en cours pour faire la synthèse de cette substance (VIII) par la méthode employée par nous dans le cas de l'*o*-nitroso-benzoyl-1-benzoyl-2-glycol (10).

(9) I. et H. TANASESCU, *Bull. Soc. Sci., Cluj*, 1925, t. 2, p. 369. — I. TANASESCU et E. MACOVSKI, ce *Bull.*, 1930, t. 47, p. 89. — I. TANASESCU et E. MACOVSKI, ce *Bull.*, 1930, t. 47, p. 457-462.

(10) I. TANASESCU et E. MACOVSKI, ce *Bull.*, 1932, t. 51, p. 1371.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

o-Nitro-benzylidène-1.2-glycérine $C^{10}H^{11}O^5N$ (1).

Cette substance, obtenue pour la première fois par nous (2), a été synthétisée cette fois strictement d'après les indications de H. Hibbert et N. Carter (11). On a procédé de la manière suivante :

Dans un ballon de Wurtz de 150 cm³ on a introduit 20,7 g. d'*o*-nitro-benzaldéhyde, 13 g. de glycérine pure (deux fois distillée sous pression réduite) et 2 gouttes d'acide sulfurique dilué à 40 0/0. On chauffe le ballon à 120° à l'aide d'un bain de paraffine et on y fait graduellement le vide à l'aide d'une trompe, de sorte qu'après 20 minutes la pression dans le ballon soit de 15 mm. De la sorte, l'eau formée dans la réaction est éliminée au fur et à mesure qu'elle se forme. Après la lin de la réaction, il reste dans le ballon une substance huileuse, jaune, transparente. On dissout l'huile à froid, dans 75 cm³ de benzène pur; on introduit la solution dans un entonnoir à décantation d'environ 200 cm³ et on lave la solution benzénique deux fois avec 50 cm³ de solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 1 0/0. On lave ensuite deux fois avec de l'eau distillée, on sépare la solution benzénique et on la sèche à l'aide de Cl^2Ca. (Dans une autre série d'expériences, nous avons employé comme solvant l'éther éthylique au lieu du benzène). Par évaporation du solvant (benzène ou éther) il reste une substance huileuse, transparente, qui n'accuse pas la moindre tendance à la cristallisation.

Les essais effectués pour séparer un isomère solide, cristallin à l'aide d'un mélange de benzène et de benzine, d'après les indicatisns de H. Hibbert et N. Carter (11) n'ont abouti à aucun résultat.

L'évaporation sous pression réduite de la solution éthérée, et qui était accompagnée d'un abaissement de température considérable de la solution, n'a pas non plus permis d'observer la formation d'un produit cristallin.

La masse huileuse, même après un séjour très prolongé (une année) n'a pas permis d'observer la moindre tendance à la séparation d'une substance cristalline.

On a tenté d'effectuer la séparation des deux isomères possibles par distillation fractionnée sous pression réduite. Le ballon a été chauffé à l'aide d'un bain métallique. Dans une série d'expériences, la température du bain était d'environ 280°, la majeure partie de l'acétal est distillée à 224-226° sous 15 mm. Dans une autre série d'expériences la température du bain étant approximativement de 250°, la majeure partie de l'acétal est distillée à 207-209° sous 5-6 mm. Dans les deux cas il reste dans le ballon une partie de l'acétal qui ne distille plus à ces températures. L'essai fait pour obtenir un produit cristallin à partir de ce résidu et qui aurait dû être constitué en majeure partie par l'isomère cyclique hexatomique, n'ont abouti à aucun résultat. Ce comportement nous fait supposer, que ces résidus sont en réalité des produits pyrogénés de l'acétal cyclique pentatomique.

(11) H. HIBBERT et N. CARTER, *Am. chem. Soc.*, 1929, t. 51, p. 1608.

Pour nous en convaincre, nous avons poursuivi ce processus quantitativement. Nous avons soumis à la distillation fractionnée d'abord le produit brut parfaitement desséché, obtenu directement dans la synthèse. En partant de 14,55 g. et en chauffant le ballon à l'aide d'un bain métallique à 280-290° sous la pression de 18 mm. 12,7 g. de substance (isomère cyclique pentatomique) ont distillé, la majeure partie distillant à la température de 227-228°. Il reste dans le ballon 1,65 g. de résidu. On a donc un rapport entre l'acétal distillé et le résidu de 7,69 : 1.

L'isomère cyclique pentatomique pur, distillé, est soumis immédiatement à une nouvelle distillation sous pression réduite. En partant de 8,05 g. d'acétal pur, chauffé à 280-290° (bain métallique) sous 29 mm., 7,20 g. de substance ont distillé, la majeure partie entre 230 et 232°. Il reste dans le ballon un résidu de 0,95 g. Dans ce cas aussi le rapport entre l'acétal distillé et le résidu est sensiblement le même que dans le cas précédent, soit : 7,58 : 1.

Cette expérience nous semble démontrer, qu'au moins par cette voie, on ne peut isoler que l'isomère cyclique pentatomique et que le résidu est un produit pyrogéné de cet isomère.

Analyse. — Subst., 17,64 mg.; N^2, 1,03 cm^3 à 20° sous 736 mm. — Trouvé : N 0/0, 6,30 — Calculé pour $C^{10}H^{11}O^5N$: N 0/0, 6,22.

o-Nitro-benzylidène-1.2-méthyléther-3-glycérine $C^{11}H^{13}O^5N$. (III).

La synthèse de cette substance a été faite, en général, d'après les indications de H. Hibbert et N. Carter (12).

Dans un vase muni d'un réfrigérant à reflux on met 20 g. d'*o*-nitrobenzylidène-1.2-glycérine, 37 g. d'oxyde d'argent desséché et 57 g. d'iodure de méthyle fraîchement préparé. On agite à l'aide d'un agitateur mécanique pendant une heure et on laisse en repos encore 12 heures. Après ce laps de temps le produit brut de la réaction est extrait avec de l'alcool méthylique à chaud, 3 à 4 fois, en portions d'environ 20 cm^3 jusqu'à ce que l'alcool reste incolore. On distille l'alcool sur le bain-marie. Il reste une substance huileuse, jaune verdâtre, relativement mobile et qui distille sous pression réduite (11-12 mm.) à 203-208°. Sous 16-17 m., elle distille à 214-216°. Dans la substance purifiée de la sorte on observe la formation d'une très petite quantité de cristaux, dont les propriétés physico-chimiques n'ont pas pu être déterminées, à cause de l'insuffisance du matériel. Très probablement, la substance est formée par un mélange de deux isomères de position, dont la forme huileuse constitue la grande majorité.

La substance pure se présente sous la forme d'une huile, relativement mobile, soluble dans les solvants usuels, insoluble dans l'eau.

Analyse. — Subst., 4,172 mg.; CO^2, 8,451 mg.; H^2O, 2,023 mg. — Trouvé : C 0/0, 55,25; H 0/0, 5,44. — Calculé pour $C^{11}H^{13}O^5N$: C 0/0, 55,21; H 0/0, 5,48.

La même substance a été synthétisée en partant de l'α-méthyl-

(12) H. Hibbert et N. Carter, *Am. chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 3384.

éther de la glycérine (IV), obtenu à partir de l'α-chlorhydrine par traitement avec du méthylate de sodium (12).

On a procédé de la manière suivante: 4,2 g. d'éther α-méthylique de la glycérine sont traités dans un petit ballon de Wurtz avec 6,3 g. d'o-nitro-benzaldéhyde; on ajoute de l'acide sulfurique aqueux à 20 0/0, chauffe sur un bain de paraffine à 120°, puis, par le tube latéral du Wurtz, on fait le vide à l'aide d'une trompe en faisant en sorte qu'après 20 minutes la pression à l'intérieur du ballon soit approximativement de 20 mm. L'eau formée pendant la réaction est éliminée de la sorte, et le produit de la réaction, qui reste dans le ballon sous la forme d'une huile jaune verdâtre est dissous dans l'éther éthylique; on lave dans un entonnoir à décantation avec une solution de carbonate de sodium à 2 0/0. La couche éthérée est lavée, desséchée avec du chlorure de calcium et ensuite l'éther est évaporé. La substance qui reste est distillée sous pression réduite. Sous 11-13 mm. elle distille à 204-205°, et est, sous tous rapports, identique avec la substance obtenue par la méthylation directe de l'o-nitro-benzylidène-1.2-glycérine (I).

Analyse. — Subst., 17,08 mg.; N^2, 0,91 cm³ à 20° sous 735 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,93. — Calculé pour $C^{11}H^{13}O^5N$: N 0/0, 5,86.

Hydrolyse de l'o-nitro-benzylidène-1.2-méthyléther-3-glycérine.

3 g. de substance (obtenue par la méthylation directe de l'o-nitro-benzylidène-1.2-glycérine (I)) sont traités dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux avec 30 cm³ d'eau distillée et 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On fait bouillir la solution 30 minutes, on ajoute encore 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et on continue l'ébullition encore 3 heures. Après ce laps de temps on laisse refroidir. Il se forme une grande quantité de cristaux d'o-nitro-benzaldéhyde. On filtre et la solution est évaporée au bain-marie dans une capsule plate. Il reste une substance huileuse, faiblement colorée en brun et qu'on dessèche dans un dessiccateur sur Cl^2Ca et sous pression réduite. La substance desséchée est ensuite soumise à une microdistillation d'après la méthode de Pregl. L'ampoule-ballon de l'appareil est chauffée à l'aide d'un bain de glycérine, progressivement de 150-180° et l'ampoule-récipient est refroidie dans un cristallisoir rempli d'eau froide. La pression pendant la distillation est de 11 à 13 mm. En répétant trois fois cette distillation, la substance distille à 110-112° sous 13 mm. et est identique avec l'α-méthyl-éther de la glycérine, telle qu'elle est connue dans la littérature et que nous l'avons préparée pour le contrôle d'après la méthode de A. Grün et F. Bockisch (6). Les deux substances ont $n_D^{21} = 1,4447$ et $n_D^{18} = 1,4450$.

o-Nitro-benzylidène-1.2-benzoyl-3-glycérine. $C^{17}H^{15}O^6N$. (V).

10 g. d'o-nitro-benzylidène-1.2-glycérine (I) dissous dans 10 g. de pyridine sont traités avec 6,5 g. de chlorure de benzoyle. On agite et on laisse au repos 24 heures à l'abri de la lumière. Ensuite,

le tout est versé dans une solution de 2 cm^3 d'acide sulfurique concentré dans 200 cm^3 d'eau à la température ambiante, en agitant fortement. Au fond du vase se dépose une substance visqueuse, jaunâtre. Après 5 à 10 minutes, on décante, on lave 3 fois avec 150 cm^3 d'eau distillée et ensuite on dissout la substance dans le minimum possible d'éther. La solution éthérée est introduite dans un entonnoir à décantation et on lave 2 fois avec 50 cm^3 d'une solution diluée d'ammoniaque (10 cm^3 de solution ammoniacale à 25 0/0 + 90 cm^3 d'eau distillée). La quantité d'éther doit être telle que la solution éthérée surnage le liquide aqueux. En agitant fortement on constate que dans la couche éthérée prend naissance une grande quantité de cristaux. Un excès d'éther empêcherait cette cristallisation. La solution éthérée imprégnée de cristaux est lavée 2 fois avec de l'eau distillée (pour enlever l'ammoniaque). Ensuite on sépare la couche éthérée (imprégnée de cristaux), en ajoutant, s'il est nécessaire, une petite quantité d'éther. On filtre. Les cristaux sont ainsi séparés sur le filtre. Le filtrat laisse, par évaporation de l'éther, une substance huileuse, jaunâtre. La séparation faite de la sorte n'est pas complète car dans la substance huileuse apparaissent à la longue de petites quantités de substance cristalline.

L'*isomère cristallin* est purifié par recristallisation dans la benzine (100-120°); pur, il se présente sous la forme de paillettes blanches, fondant à 125-126°.

Par saponification, à l'aide d'acide nitrique dilué (1 : 1) il engendre l'*o*-nitro-benzaldéhyde (réaction de l'indigo).

Analyses. — I. Subst., 4,643 mg.; CO^2, 10,504 mg.; H^2O, 1,939 mg. — Trouvé : C 0/0, 61,70; H 0/0, 4,68. — II. Subst., 22,36 mg.; N^2, 0,88 cm^3 à 22° sous 731 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,29. — Calculé pour $C^{17}O^{15}O^{6}N$: C 0/0, 62,01; H 0/9, 4,56; N 0/0, 4,26.

L'*isomère visqueux*, après 2 à 3 jours est séparé par filtration à la trompe de l'isomère solide qui s'est formé en même temps. La substance huileuse est traitée avec un mélange de benzène-benzine (70-100°) dans le rapport 1 : 2,25. Dans ce mélange l'isomère cristallin se dissout beaucoup plus facilement que l'isomère huileux, surtout si l'on chauffe légèrement à 40-50°.

En général, la purification s'effectue de la manière suivante : la masse huileuse est dissoute à 50° dans le mélange de benzène-benzine. La quantité du solvant employée est celle strictement nécessaire à la dissolution complète. Par refroidissement l'isomère visqueux se dépose seul. En répétant l'opération, et par lavage ultérieur avec de la benzine (70-100°), on obtient l'isomère visqueux, pur, transparent, et qu'on dessèche sur l'acide sulfurique à 100° et sous pression réduite.

Analyse. — Subst., 22,68 mg.; N^2, 0,90 cm^3 à 19° sous 734 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,29. — Calculé pour $C^{17}H^{15}O^{6}N$: N 0/0, 4,26.

En mélangeant en quantités égales l'isomère solide et l'isomère visqueux on obtient un mélange visqueux, sous tous rapports identique avec la substance décrite par nous dans le mémoire antérieur (2).

Comportement photochimique de l'o-nitro-benzylidène-1.2-benzoyl-3-glycérine.

a) *L'isomère solide* (F. 125-126°).

Une solution de 0,5 de substance dans 10 cm³ de benzène (parfaitement incolore), prend par insolation (mois de novembre) une coloration vert émeraude, très intense et en général, après 24 heures, sur le fond du vase il se dépose un précipité blanc, finement divisé. Lorsque ce précipité est en quantité appréciable on filtre et on lave avec une petite quantité de benzène à froid. La solution benzénique est soumise de nouveau à l'insolation. La substance brute filtrée, fond à 114-115°, et prend au préalable, vers 110°, une coloration verte. Par recristallisation dans le benzène et séchage dans le vide à 80° la substance fond à 120-121° avec un ramollissement préalable vers 115-116°. La substance fondue est colorée en vert très insense. Elle est peu soluble dans le benzène à froid et appréciablement soluble à chaud, très soluble dans le chloroforme, la pyridine (avec une coloration verte), très peu soluble dans la benzine (VI).

Analyse. — Subst., 22,77 mg.; N^2, 0,90 cm³ à 19° sous 732 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,27. — Calculé pour $C^{17}H^{15}O^6N$: N 0/0, 4,26.

b) *L'isomère visqueux.*

La solution benzénique, à la concentration indiquée plus haut, se colore par insolation d'abord en vert puis laisse précipiter au fond du vase une petite quantité d'une substauce visqueuse, brune. Cette substance est beaucoup plus soluble dans le benzène à froid que son isomère solide. Lavée avec un peu de benzène à froid et desséchée dans le vide à 80°, elle fournit des réactions analytiques, qui démontrent son isomérie avec le produit photochimique, solide (F. 120-121°).

Analyse. — Subst., 21,07 mg.; N^2, 0,84 cm³ à 23° sous 729. — Trouvé : N 0/0, 4,20. — Calculé pour $C^{17}H^{15}O^6N$: N 0/0, 4,26.

Nous remarquons que même en partant de l'isomère solide de l'acétal (F. 125-126°) on obtient parfois, par isomérisation photochimique l'isomère visqueux.

o-Nitroso-benzoyl-1-di-benzoyl-2-3.glycérine. $C^{24}H^{19}O^7N$. (VIII).

0,2 g. d'*o*-nitroso-benzoyl-1-benzoyl-3-glycérine (VI), dissous dans 2 cm³ de pyridine sont additionnés de 0,2 g. de chlorure de benzoyle dissous dans 3 cm³ de pyridine. Lorsqu'on mélange les deux solutions, on a soin de refroidir avec de l'eau froide. On agite et on laisse ensuite en repos 12 heures. Ensuite on verse la solution pyridique dans 50 cm³ SO^4H^2 à 2 0/0. La substance qui se dépose est lavée 2 fois avec de l'ammoniaque diluée et ensuite avec de l'eau distillée. Par filtration à la trompe, la substance visqueuse reste sur le filtre ; on la lave plusieurs fois avec de l'eau et ensuite

la dissout dans un peu d'alcool éthylique, à chaud. La solution alcoolique est verte et par refroidissement et évaporation laisse déposer une substance visqueuse, vert foncé, qui n'a pas la moindre tendance à la cristallisation. La substance desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique à 80°, a le même aspect et le même comportement physico-chimique que la substance obtenue par nous pour la première fois par benzoylation de l'isomère obtenu par voie photochimique à partir de l'*o*-nitro-benzylidène-1.2-glycérine (2).

Analyse. — Subst., 19,74 mg.; N^2, 0,52 cm³ à 22° sous 737 mm. — Trouvé : N 0/0, 2,90. — Calculé pour $C^{24}H^{19}O^7N$: N 0/0, 3.23.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 154. — Etude de quelques sulfosels organiques cristallisés (As, Mo, Sn, Te, W, Ge); par MM. L. DEBUCQUET et L. VELLUZ.

(10.8.1932.)

Les auteurs ont préparé dix sulfosels organiques nouveaux, respectivement constitués par la combinaison des sulfhydrates de pipéridine ou de pipérazine, avec les sulfures de As, Mo, Sn, Te, W, Ge. Leurs formules peuvent être déduites de celle, prise pour type, du sulfosel pipérazinique de Mo : $S^3Mo.C^4H^{10}N^2.SH^2$. La préparation de ces sulfosels est directe et conduit d'emblée à des composés parfaitement cristallisés, généralement colorés. Il semble que le choix de la pipérazine et de la pipéridine conditionne l'ensemble des faits décrits dans le mémoire.

En opposition avec les résultats négatifs que nous avons enregistrés, dans le cas de nombreuses bases organiques, pour préparer les sulfosels cristallisés correspondants, deux bases hétérocycliques, la pipérazine et la pipéridine, nous ont permis d'isoler directement et d'étudier un certain nombre de ces sulfosels, cristallisés de premier jet, correspondant aux sulfures d'arsenic, de molybdène, d'étain, de tellure, de tungstène et de germanium. Les propriétés de ces combinaisons sulfurées organiques sont assez distinctes de celles des sulfosels étudiés jusqu'ici. Leur solubilité minime ou leur insolubilité dans l'eau ou dans les solutions concentrées des sulfhydrates des deux bases choisies (sulfhydrates de pipérazine ou de pipéridine à 10, 20 et même 50 0/0) permet en particulier de les obtenir purs directement et selon une technique très simplillée.

D'une façon générale, pour obtenir ces composés, nous n'avons pas utilisé la méthode habituelle qui consiste à traiter le sulfure métalloïdique ou métallique, déjà précipité et séparé, par un excès convenable du sulfure alcalin. Nous préparons, d'ailleurs sans les isoler, les combinaisons salines organiques du métalloïde ou du métal : arsénite, arséniate, molybdate, stannate, etc... de pipérazine ou de pipéridine, et leurs solutions aqueuses, contenant un excès con-

venable de la base hétérocyclique, sont soumises à l'action *prolongée* d'un courant d'hydrogène sulfuré. En opérant ainsi, on n'observe que très rarement la précipitation primitive du sulfure métalloïdique, ou métallique (S^3As^2, S^3Mo, S^2Sn, etc...), suivie de sa dissolution dans l'excès de la base non encore transformée en sulfhydrate. Mais d'emblée, sitôt cette saturation de la base par SH^2 achevée, le sulfosel précipite plus ou moins vite et toujours nettement cristallisé. La précipitation est quelquefois précédée d'une coloration vive et progressive de la liqueur : coloration jaune citron, par exemple, dans le cas du tungstène, coloration rouge rubis dans le cas du molybdène. La précipitation du sulfosel s'achève en abandonnant le précipité et la liqueur surnageante au contact de l'atmosphère sulfurée (1), mais ce temps de contact varie selon le métalloïde ou le métal mis en œuvre. Les sulfosels arsenicaux, en particulier, s'altèrent rapidement soit en donnant des combinaisons polysulfurées soit en régénérant les sulfures métalloïdiques correspondants (2). C'est encore le cas du sulfosel tellurique, formé d'aiguilles jaune citron, qui vire au noir après quelques heures de conservation à l'air humide ou dans un récipient légèrement humide : la coloration noire est évidemment due à la formation de sulfure de tellure S^2Te. L'instabilité de certains sulfosels nécessite donc leur séparation rapide. Mais dans d'autres cas (Mo et W par ex.), leur séparation après 24 ou 48 heures augmente notablement le rendement. C'est ainsi que la précipitation du molybdène, sous forme de sulfosel pipérazinique rouge, devient, après 12 h., quantitative à 3 ou 5 0/0 près (par défaut). On observe la précipitation de ce sulfosel de molybdène pour une concentration de 1×10^{-4} en métal, à la condition de conserver pendant 24 h. la liqueur rouge en contact avec l'atmosphère sulfurée du flacon barboteur. Finalement les précipités sont isolés le plus rapidement possible par filtration à la trompe, lavés abondamment à l'alcool absolu, froid ou chaud selon le cas, puis à l'éther, enfin séchés à l'air libre mais à l'obscurité. Ces composés doivent être, aussitôt que possible, mis à l'abri de l'air et de la lumière. Leur analyse ne peut sans inconvénient être différée.

Les sulfosels que nous avons obtenus sont très peu solubles dans l'eau, insolubles dans les principaux solvants organiques, très solubles dans les solutions alcalines (HONa, HOK, $HONH^4$, CO^3HNa, etc...). Ils se redissolvent plus ou moins rapidement, à froid ou à chaud, dans des solutions de pipérazine ou de pipéridine de concentrations déterminées. On peut les en reprécipiter, dans certains cas par simple refroidissement (Mo, W), dans tous les cas par le passage prolongé d'un courant de SH^2 qui transforme en sulfhydrate la totalité de la base libre.

(1) Nous utilisons un flacon de Durand, que nous obturons sur lui-même par un tube de caoutchouc.

(2) Signalons que Wuschenдорff (*Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. 45, p. 889) et Levi (*Gazz. Chim. Ital.*, 1930, t. 60, p. 975) ont également noté une mutabilité des sulfosels d'une part, et de certains sulfures et polysulfures de bases organiques, d'autre part.

Les acides minéraux et organiques dilués les décomposent avec séparation immédiate du sulfure métalloïdique ou métallique correspondant, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et formation du sel soluble correspondant de pipérazine ou de pipéridine.

Les méthodes analytiques employées pour l'analyse de ces sulfosels ont été les suivantes :

Dosage du métalloïde ou du métal. — L'arsenic des sulfosels arsenicaux a été dosé à l'état de pyroarséniate de magnésium, après minéralisation sulfonitrique.

Le molybdène et le tungstène ont été dosés à l'état d'oxydes, MoO^3 ou WO^3, par calcination ménagée et directe en vase ouvert des sulfosels correspondants.

L'étain a été dosé par la méthode électrolytique. Le tellure a été exceptionnellement dosé à l'état de sulfure S^2Te obtenu en décomposant le sulfosel tellurique par l'acide acétique dilué ; après 1/2 h. ou ou 1 heure de séjour au B.-M. bouillant, S^2Te est recueilli sur filtre taré, lavé à l'eau, à l'alcool, puis à l'éther, enfin rapidement séché à 100°.

Dosage du soufre. — Le soufre total a été dosé à l'état de sulfate de baryum. Sa transformation préalable en acide sulfurique en milieu liquide, par l'action combinée de l'acide azotique fumant et du brome, nous a conduit, comme l'on pouvait s'y attendre (départ de SH^2), à des résultats aberrants. Nous avons donc utilisé l'ancienne et classique méthode de Liebig, la fusion alcaline oxydante.

Dosage de la base organique. — La pipérazine a été déterminée par le dosage de l'azote suivant la méthode de Kjeldahl précédée d'hydrogénation par le zinc en présence d'alcool. L'ammoniaque a été dosé par iodométrie.

La même méthode appliquée à la pipéridine nous a conduit à des erreurs considérables par défaut. Nous avons eu donc recours, dans ce cas, au simple déplacement de la base par de la chaux hydratée, suivi d'entraînement à la vapeur d'eau et du dosage acidimétrique en présence d'hélianthine.

Partie expérimentale.

I. — *Composés sulfurés du molybdène avec la pipérazine et la pipéridine.*

On solubilise à chaud une partie d'acide molybdique dans cinq parties de base (hydrate de pipérazine ou pipéridine), préalablement dissoutes dans 50 ou 100 parties d'eau distillée. La solution est filtrée, refroidie, puis soumise à l'action prolongée d'un courant lent de SH^2. Primitivement incolore la solution devient successivement jaune rouge, puis rouge rubis. Le précipité cristallisé ne tarde guère à apparaître. La précipitation s'achève dans les conditions déjà décrites.

Nous avons ainsi isolé deux sulfosels.

1° *Sulfure double de molybdène et de pipérazine.*


$S^3Mo.C^4H^{10}N^2.SH^2$ P. M. = 312

Cristaux lamelleux losangiques, rouge brique. Ce sulfure, recristallisé d'une solution dans l'hydrate de pipérazine, conserve la même formule.

Analyse. — Calculé : Mo 0/0, 30,76 ; S 0/0, 41,02 ; N 0/0, 8,97 — Trouvé : Mo, 0/0, 30,48 ; S 0/0, 41,10 ; N 0/0, 8,90.

Une vérification de la formule précédente nous a été apportée par l'action d'uue solution chaude, à 5 0/0 d'acide chiorhydrique, sur la suspension aqueuse du sulfure double. Nous avons en effet séparé, par cette méthode directe, le sulfure métallique et la base organique ainsi transformée en chlorhydrate avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Le procédé nous a donné les résultats analytiques suivants :

Analyse. — Calculé : S^3Mo 0/0. 61,53 ; $C^4H^{10}N^2$ 0/0, 27,56. — Trouvé : S^3Mo 0/0, 61,72 ; $C^4H^{10}N^2$ 0/0, 27,74.

2° *Sulfure double de molybdène et de pipéridine.*

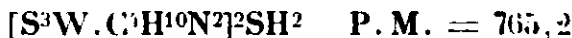

$S^3Mo[C^5H^{11}N]^2SH^2$ P. M. = 396

Petits cristaux aciculaires, rouge rubis.

Analyse. — Calculé : Mo 0/0, 24,19 ; S 0/0, 32,32 ; $C^5H^{11}N$ 0/0, 42,92. — Trouvé : Mo 0/0, 23,95 ; S 0/0, 33,58 ; $C^5H^{11}N$ 0/0, 42,40.

II. — *Composés sulfurés du tungstène avec la pipérazine.*

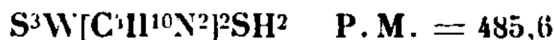
La préparation de ces composés est identique à celle que nons venons de décrire. Toutefois la dissolution complète de l'acide tungstique n'a pu être réalisée qu'en partant de son hydrate fraîchement précipité d'une solution de tungstate de sodium par ClH dilué, et purifié par dialyse. La solution de tungstate de pipérazine, traitée comme celle du molybdate, prend une coloration jaune citron avant que le sulfosel ne précipite. Celui-ci a pour formule :


$[S^3W.C^4H^{10}N^2]^2SH^2$ P. M. = 765,2

Cristaux lamelleux jaune citron.

Analyse. — Calculé : W 0/0, 47,98 ; S 0/0, 29,27 ; N 0/0, 7,31. — Trouvé : W 0/0, 47,51 ; S 0/0, 27,88 ; N 0/0, 7,35.

Nous avons obtenu à partir de ce sulfosel, par recristallisation de sa solution dans l'hydrate de pipérazine à 10 0/0, un deuxième composé de formule :


$S^3W[C^4H^{10}N^2]^2SH^2$ P. M. = 485,6

Longues et magnifiques aiguilles jaune ocre.

Analyse. — Calculé : W 0/0, 37,80; S 0/0, 26,35 ; N 0/0, 11,53. — Trouvé : W 0/0, 37,81 ; S 0/0, 26,92 ; N 0/0, 11,69.

On remarquera que le sulfure double de tungstène et de pipéridine n'est pas décrit. Malgré de multiples essais à des concentrations très différentes de base et d'acide nous n'avons jamais pu l'isoler.

III. — *Composés sulfurés de l'arsenic avec la pipérazine et la pipéridine.*

Si, pour préparer ces composés, on adopte les mêmes quantités soit d'anhydride arsénieux soit d'acide arsénique et de base que dans les précédentes préparations, on n'obtient que des précipités amorphes, de colorations différentes d'une expérience à l'autre, non définis comme l'ont montré leurs analyses.

Les combinaisons cristallisées, définies, n'ont été obtenues qu'en réalisant les concentrations suivantes :

As^2O^3 ou AsO^4H^3	1 partie
Hydrate de pipérazine où pipéridine	15 parties
Eau distillée	25 parties

Nous avons ainsi isolé trois sulfosels.

1° *Sulfures doubles d'arsenic et de pipérazine.*

A. *Arsenic trivalent :* $S^3As^2.C^4H^{10}N^2.SH^2$; P. M. = 366,29. Fines aiguilles jaune citron.

Analyse. — Calculé : As 0/0, 40,98; S 0/0, 34,97 ; N 0/0, 7,65. — Trouvé : As 0/0, 40,48; S 0/0, 35,02 ; N 0/0, 7,83.

B. *Arsenic pentavalent :* $S^5As^2(C^4H^{10}N^2)^3 3 SH^2$; P. M. = 670,77. Tables incolores jaunissant rapidement à l'air.

Analyse. — Calculé : As 0/0, 22,38; S 0/0, 38,20; N 0/0, 12,53. — Trouvé : As 0/0, 21,89; S 0/0, 39,0; N 0/0, 12,48.

2° *Sulfure double d'arsenic et de pipéridine (As. trivalent).*



$S^3As^2(C^5H^{11}N)^2.SH^2$ P.M. = 450,38

Poudre cristalline jaune citron.

Analyse — Calculé : As 0/0, 33,29; S 0/0, 28,48 ; $C^5H^{11}N$ 0/0, 37,79. — Trouvé : As 0/0, 33,40; S 0/0, 29,13 ; $C^5H^{11}N$ 0/0, 37,68.

IV. — *Composé sulfuré de l'étain avec la pipérazine.*

Il ne nous a pas été possible de solubiliser complètement et directement l'oxyde stannique dans une solution de pipérazine, même très concentrée et bouillante. Nous y avons suppléé en précipitant d'abord l'hydrate d'oxyde stannique, puis en le redissolvant immédiatement dans un excès de la base hétérocylique. Nous opérons comme suit :

30 grammes d'hydrate de pipérazine sont dissous dans 50 cm^3 d'eau distillée. Dans cette solution chaude (B.-M. bouillant), on

laisse tomber goutte à goutte, en agitant, 2 cm³ d'une solution de chlorure stannique saturée à froid. Le précipité qui se forme d'abord se redissout assez rapidement. L'addition du chlorure stannique étant achevée on maintient encore la liqueur au B.-M. bouillant jusqu'à l'obtention d'une solution limpide ou faiblement louche qu'on filtre sur Berzélius. Cette solution est refroidie avant de poursuivre le cycle opératoire déjà décrit.

Le *sulfure double d'étain et de pipérazine* finalement obtenu se présente en aiguilles blanches de formule :



$$S^2Sn.C^4H^{10}N^2.SH^2 \quad P.M. = 303,0$$

Analyse. — Calculé : Sn 0/0, 39,17 ; S 0/0, 31,75 ; N 0/0, 9,24. — Trouvé : Sn 0/0, 38,55 ; S 0/0, 31,21 ; N 0/0, 9,23.

V. — *Composé sulfuré du tellure avec la pipérazine.*

Pour préparer ce sulfosel nous avons opéré comme dans le cas de l'acide arsénique, en utilisant les concentrations suivantes :

TeO^4H^2	1 partie
Hydrate de pipérazine	20 parties
Eau distillée	20 parties

La précipitation de cette solution par SH^2 s'effectue d'une façon particulière. On note au début une coloration verte, puis très rapidement la formation d'un précipité noir de S^2Te se solubilisant à son tour dans l'excès de base libre. La couleur de la solution est alors jaune. Un précipité cristallin ne tarde pas à se sédimenter, franchement jaune. Il y a intérêt à prolonger pendant plus d'une heure le barbotage de l'hydrogène sulfuré après que la précipitation du sulfosel paraît achevée.

Sulfure double de tellure et de pipérazine. — Petites aiguilles jaunes de formule $S^2Te.C^4H^{10}N^2.SH^2$; P. M. = 311,8.

Analyse. — Calculé : S^2Te 0/0, 61,48 ; S 0/0, 30,80 ; N 0/0, 8,99. — Trouvé : S^2Te 0/0, 61,02 ; S 0/0, 31,04 ; N 0/0, 8,97.

Rappelons que le sulfure double de tellure et de pipérazine se décompose en quelques heures en présence de traces d'eau ou de vapeur d'eau. La couleur noire qui apparaît est évidemment due à la séparation du sulfure S^2Te, séparation qui ne nécessite pas ici l'intervention des acides.

VI. — *Composé sulfuré du germanium avec la pipérazine.*

La faible quantité d'oxyde de germanium pur dont nous disposions ne nous a permis, dans ce cas, que quelques essais. Nous avons solubilisé l'oxyde de germanium (0,50 g.) dans l'hydrate de pipérazine (50 cm³ de solution à 10 0/0). Après ébullition prolongée au réfrigérant à reflux, la solution filtrée et refroidie a été soumise au courant d'hydrogène sulfuré dans les conditions déjà décrites. Nous avons ainsi obtenu des aiguilles blanches, d'aspect feutré

assez analogue à celui du sulfosel d'étain et de pipérazine. L'analyse partielle de ce composé permet, semble-t-il, de lui attribuer la formule :



$$S^2Ge.C^4H^{10}N^2.SH^2 \quad P.M. = 256,9$$

Analyse. — Calculé : S 0/0, 37,42 ; N 0/0, 10,89. — Trouvé : S 0/0, 36,97 ; N 0/0, 10,62.

N° 155. — Méthode simple d'obtention, à l'état cristallisé, de l'oxyde molybdique et de quelques sulfures (molybdène, telluré, arsenic); par MM. L. DEBUCQUET et L. VELLUZ.

(5.10.1932.)

Le sulfure double de molybdène et de pipérazine, précédemment étudié par les auteurs, conduit, par simple calcination, à de l'oxyde molybdique MoO^3 *cristallisé*. D'autres sulfosels du même type, décomposés par les acides dilués, conduisent à des sulfures métalliques ou métalloïdiques *cristallisés*.

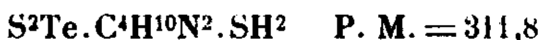
Nous avons décrit dans un mémoire précédent (1) plusieurs sulfosels organiques cristallisés, et, en particulier :

1° *Le sulfure double de molybdène et de pipérazine :* cristaux lamelleux losangiques, rouge brique, de formule :



$$S^3Mo.C^4H^{10}N^2.SH^2 \quad P.\ M. = 312$$

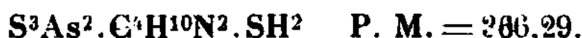
2° *Le sulfure double de tellure et de pipérazine :* petites aiguilles jaunes de formule :



$$S^2Te.C^4H^{10}N^2.SH^2 \quad P.\ M. = 311,8$$

3° *Les sulfures doubles d'arsenic et de pipérazine :*

α. *As trivalent.* Fines aiguilles jaune citron de formule :



$$S^3As^2.C^4H^{10}N^2.SH^2 \quad P.\ M. = 366,29.$$

β. *As pentavalent.* Tables incolores, jaunissant rapidement à l'air, de formule :



$$S^5As^2.(C^4H^{10}N^2)^3.3SH^2 \quad P.\ M. = 670,77$$

Deux propriétés particulières de ces combinaisons mixtes nous paraissent devoir être signalées :

I. Si on calcine modérément, avec précautions, en creuset de quartz ouvert, le sulfosel pipérazinique rouge du molybdène, on obtient rapidement l'oxyde molybdique MoO^3, *parfaitement cristal-*

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. 51, p. 1565.

lisé en magnifiques paillettes légèrement jaunes à chaud, sensiblement incolores à froid.

II. Si on traite par l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique dilués, employés en léger excès, les sulfosels précédents (Mo, Te, As) on régénère les sulfures S^3Mo, S^2Te, S^3As^2 ou S^5As^2, tandis que la pipérazine est transformée en sel avec dégagement de SH^2. La réaction est instantanée, à froid, pour le composé tellurique. Elle nécessite, pour les autres suifosels, un léger chauffage au B.-M. bouillant. Les sulfures de molybdène, de tellure et d'arsenic, obtenus ainsi par voie humide, sont *parfaitement cristallisés*. Le sulfure de molybdène est en petites paillettes d'un beau noir, d'aspect brillant analogue au graphite. Le sulfure de tellure est noir jais. Les sulfures d'arsenic (As^{III} et As^{V}) se présentent soit en très lines aiguilles d'un beau jaune citron, soit en petits cristaux brillants de coloration jaune rougeâtre.

N° 156. — Etude thermique des systèmes ClK-Cl^2Ba et ClK-ClLi; par E. ELCHARDUS et P. LAFFITTE.

(18.8.1932.)

Description d'un appareil d'enregistrement thermique traçant directement par points, — soit à l'échauffement, soit au refroidissement — la courbe du temps mis par la température du système étudié pour varier d'une valeur constante. Application de cet appareil à l'étude des 2 systèmes Cl^2Ba-ClK et ClK-ClLi. Pour le premier, ii n'y a qu'un eutectique (F. 645°) pour environ 42,75 mol. 0/0 de Cl^2Ba ; il y a de plus un point de transition à 656°, correspondant au composé ClK.3Cl^2Ba. Le composé ClK.2Cl^2Ba, signalé par Ruff, n'existe pas.

L'étude du système ClK-ClLi confirme les travaux antérieurs : existence d'un seul eutectique (F. 354°) pour une concentration de 41,7 mol. 0/0 de ClK.

Pour étudier par l'analyse thermique certains alliages ternaires à base de magnésium nous avons réalisé un appareil enregistreur qui nous a d'abord servi à l'étude des systèmes binaires ClK-Cl^2Ba et ClK-ClLi.

I. — *Appareil enregistreur.*

Cet appareil est semi-automatique et trace directement la courbe inverse de la courbe thermique ordinaire, soit au refroidissement, soit au réchauffement. Au lieu de noter la température à des intervalles de temps réguliers, comme on le fait dans la méthode habituelle, on note le temps mis par la température du système étudié pour varier d'une valeur θ toujours la même. Pour cela on suit les variations de la température à l'aide d'un couple thermo-électrique par l'intermédiaire d'un galvanomètre très sensible donnant un *spot* sur une règle graduée. Le passage de la tache lumineuse sur des divisions équidistantes de la règle indique évidemment des changements successifs et égaux de la température. On note donc le temps mis pour effectuer chacun de ces passages successifs. On

aura ainsi une courbe tracée par points dans laquelle les températures seront en ordonnées; les abscisses indiqueront les temps séparant deux passages successifs. Si l'échauffement ou le refroidissement sont uniformes les points successifs sont sur une droite. Mais s'il se produit un retard celui-ci est marqué sur la courbe par un angle brusque.

Un tel appareil doit posséder les qualités suivantes :

1° Porter un stylet ou une pointe se déplaçant à une vitesse uniforme le long de la génératrice d'un tambour sur lequel est enroulé le papier servant à l'enregistrement;

2° Posséder plusieurs vitesses, de manière à pouvoir adopter plusieurs vitesses de refroidissement ou d'échauffement;

3° Après chaque pointage, le tambour doit tourner d'un angle donné et constant;

4° L'observation suivante devrait commencer au moment même du pointage, c'est-à-dire que le stylet ou la plume devrait repartir du zéro à l'instant précis du pointage. Cette solution est impossible car il s'écoule nécessairement un temps mort entre le pointage, le retour au zéro et le renclanchement de la plume. Nous verrons comment cette difficulté a été tournée dans l'appareil que nous avons conçu.

Différents appareils basés sur ce principe ont d'ailleurs déjà été imaginés. Le premier et le plus connu est celui de Rosenhaim (1). Celui que nous avons réalisé (Barrère, constructeur) en diffère notablement à la fois dans sa conception et dans les dispositifs adoptés pour parvenir au but désiré. En voici la description (*fig.* 1, 2 et 3).

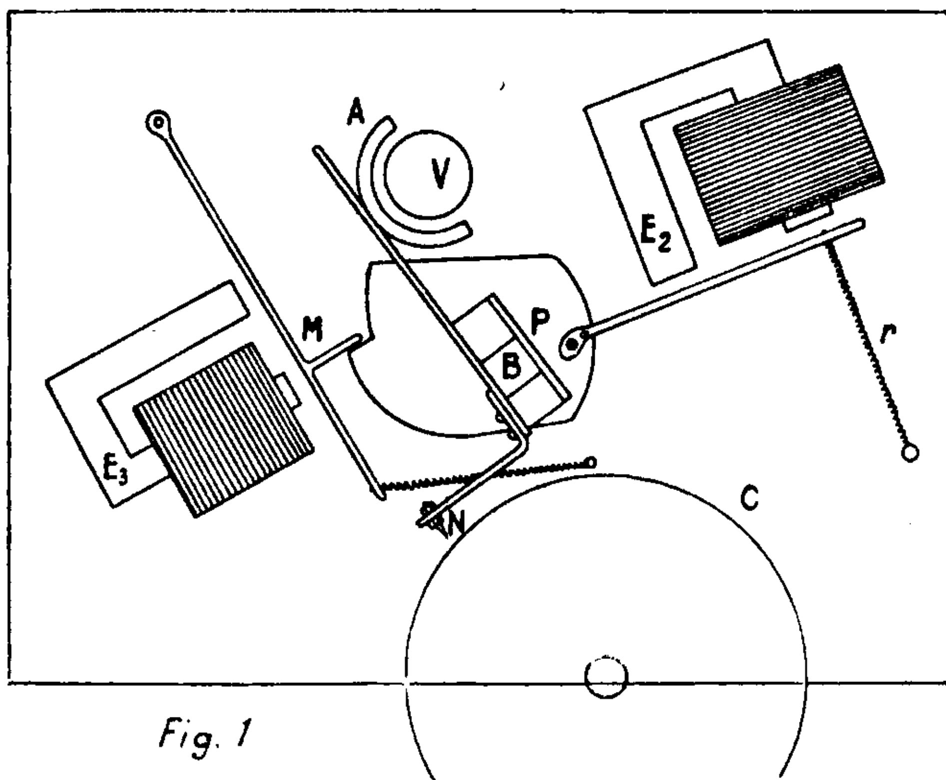


Fig. 1

(1) ROSEHAIM, *J. Inst. Metals*, 1915, t. **15**. p. 160; 1929, t. **42**, p. 39.

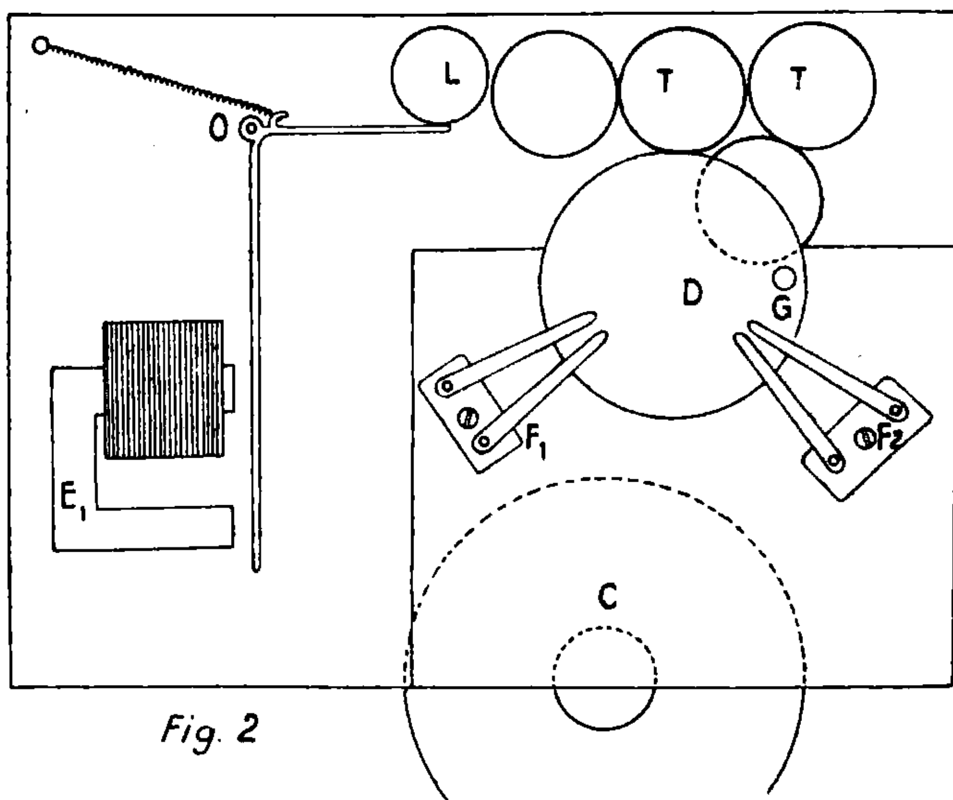


Fig. 2

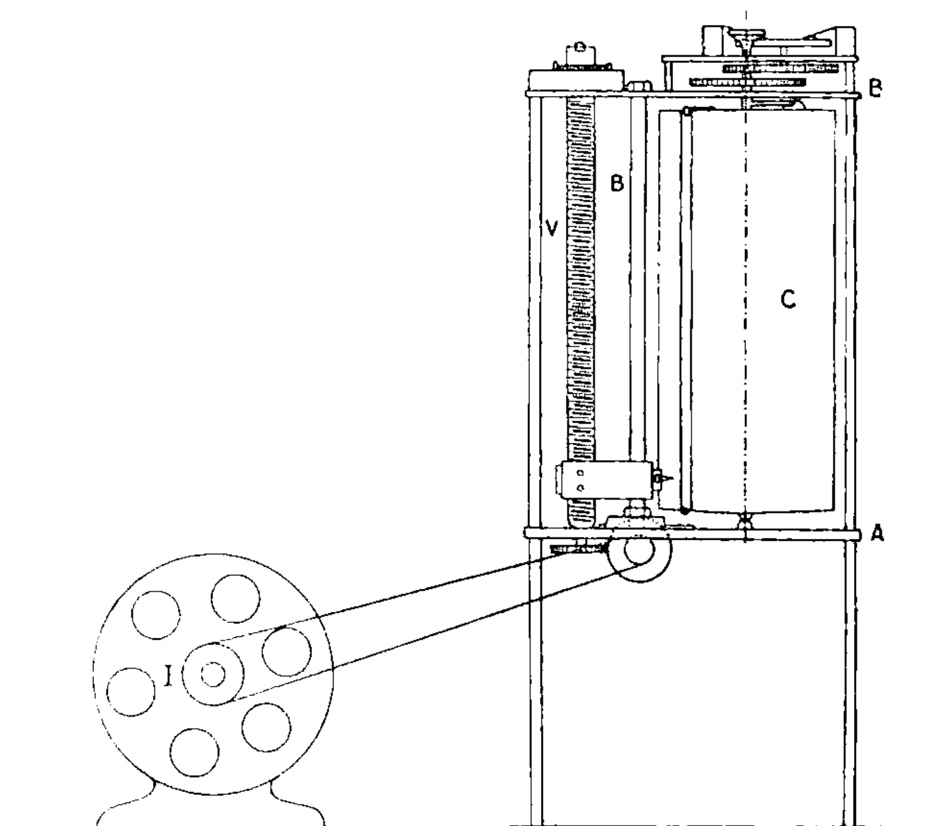


Fig. 3

Une barre verticale B à section carrée porte un chariot H pouvant coulisser sans frottement. Ce dernier est entraîné verticale-

ment dans le sens de bas en haut par une demi-bague A pouvant s'adapter sur une vis sans fin V. L'autre extrémité du chariot porte une pointe fine N se déplaçant en face de la génératrice d'un cylindre C à axe vertical et sur lequel est enroulé le papier servant à l'enregistrement. La rotation de la vis sans fin est uniforme, car elle est entraînée par un moteur électrique I à régime constant. Quand on presse sur l'interrupteur le premier effet est d'amener rapidement la pointe au contact du papier, puis de libérer le chariot de la vis sans fin. Ensuite, par l'effort d'un ressort *r*, la pointe est ramenée en arrière et le chariot tombe en chute libre jusqu'au zéro, position de départ. Puis par l'action d'un électro-aimant le chariot est renclanché sur la vis sans fin. Pendant ce temps, à l'aide d'un dispositif d'engrenages, le tambour a tourné d'un angle donné (3°). Comme au moment du renclanchement la pointe se remet à se déplacer, le point suivant est marqué lorsque l'observateur presse à nouveau sur l'interrupteur.

Mais dans le mouvement précédent un temps mort s'écoule nécessairement entre le moment où l'on presse sur l'interrupteur et celui où le chariot est renclanché. Or, si ce temps mort est constant, quelle que soit la hauteur atteinte par le chariot, on aura un simple déplacement de l'ensemble de la courbe vers l'axe des ordonnées. Il suffira donc de produire le renclanchement au bout d'un temps constant après avoir pressé sur l'interrupteur.

Ces diverses dispositions ont été réalisées de la manière suivante : L'interrupteur général ferme le circuit de l'électro-aimant E_1 (*fig.* 2). L'armature en pivotant autour de O libère un ergot qui est solidaire de l'arbre L, un train d'engrenage entraînant le disque D en ébonite. Ce dernier porte un contact G qui vient fermer successivement les circuits des électro-aimants E_2 et E_3 correspondant aux contacts F_2 et F_3. L'électro-aimant E_2 fait tourner par l'intermédiaire de la plaque P la barre à section carrée B portant le chariot. La pointe N marque un point sur le tambour. L'armature M de l'électro-aimant E_3 empêche, à l'aide d'un ergot, le chariot de se déclancher ; ce dernier tombe et revient au zéro. Lorsque le contact mobile ferme le circuit de E_3, la plaque P libérée tourne et provoque le renclanchement du chariot. Comme le disque d'ébonite fait exactement un tour et que sa vitesse est constante, on voit que le renclanchement a lieu au bout d'un temps constant après le début de l'opération.

D'autre part le cylindre peut tourner dans les deux sens, ce qui permet d'observer sur un même diagramme l'échauffement et le refroidissement avec une même échelle de températures. Cette inversion de la marche du cylindre se fait par un train d'engrenages T.

Enfin deux interrupteurs supplémentaires permettent l'un de déclancher, l'autre d'enclancher le chariot sans intervenir sur le circuit de l'interrupteur principal.

Le galvanomètre est un appareil « Cambridge » très sensible. On utilise comme pyromètre soit un couple platine-platine rhodié, soit pour les températures inférieures à 850° un couple chromel-alumel. Ce dernier est mis en opposition avec un potentiomètre

de 1.000 ohms monté en série avec une résistance de 50.000 ohms sur un accumulateur de 2 volts. La précision des mesures est ainsi augmentée et permet un pointage tous les degrés.

Cet appareil diffère essentiellement dans sa réalisation de celui de Rosenhaim. En particulier le chariot pour revenir au zéro tombe en chute libre le long de son arbre ce qui donne un retour au zéro très rapide. Au contraire dans l'appareil anglais cette particularité est provoquée par l'action d'un électro-aimant retirant la tige du style du contact du chariot et l'amenant au contact d'une roue tournant rapidement en sens inverse. Il présente en outre sur ce dernier appareil les avantages suivants : 1° Il a plusieurs vitesses ce qui permet des pointages plus ou moins fréquents pour une même vitesse de refroidissement; 2° il permet le déclanchement et l'enclanchement du chariot sans toucher en rien à la commande générale.

II. — *Système chlorure de baryum-chlorure de potassium.*

Pour l'étude thermique de ce système, les deux sels étaient préalablement desséchés à une température de 170-180°, à laquelle l'hydrate $Cl^2Ba, 2H^2O$ est transformé en sel anhydre Cl^2Ba. Après pesée, le mélange des deux sels était fondu dans un tube en verre Pyrex entouré d'un bain de sable. Ce dispositif permettait un refroidissement régulier et suffisamment lent (environ 10° par minute). Nous n'avons pas observé de phénomènes de surfusion.

Les résultats obtenus sont portés dans le Tableau I (concentrations moléculaires) :

TABLEAU I. — Système ClK-Cl^2Ba.

Concentrations		Arrêts (t°C.)			
		Refroidissement		Echauffement	
Cl^2Ba	ClK				
4,39	95,60	755	655	755	657
9,29	90,70	727	654	—	657
17,16	82,84	692	656	694	657
19,95	80,05	684	656	684	655
23,76	76.24	663	657	663	657
25,00	75,00	—	658	—	655
32,35	67,65	658	645	657	646
37,00	63,00	654	645	654	644
38,44	61,65	652	647	652	545
39,93	60,06	—	644	649	—
43,82	56,17	655	646	661	646
48,36	51,64	700	646	701	646
61,14	38,86	764	645	—	646

Le diagramme de la figure 4 (p. suivante) résume ces observations.

Ruff (2) qui a déjà étudié ce système signale l'existence du com-

(2) RUFF, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 2357.

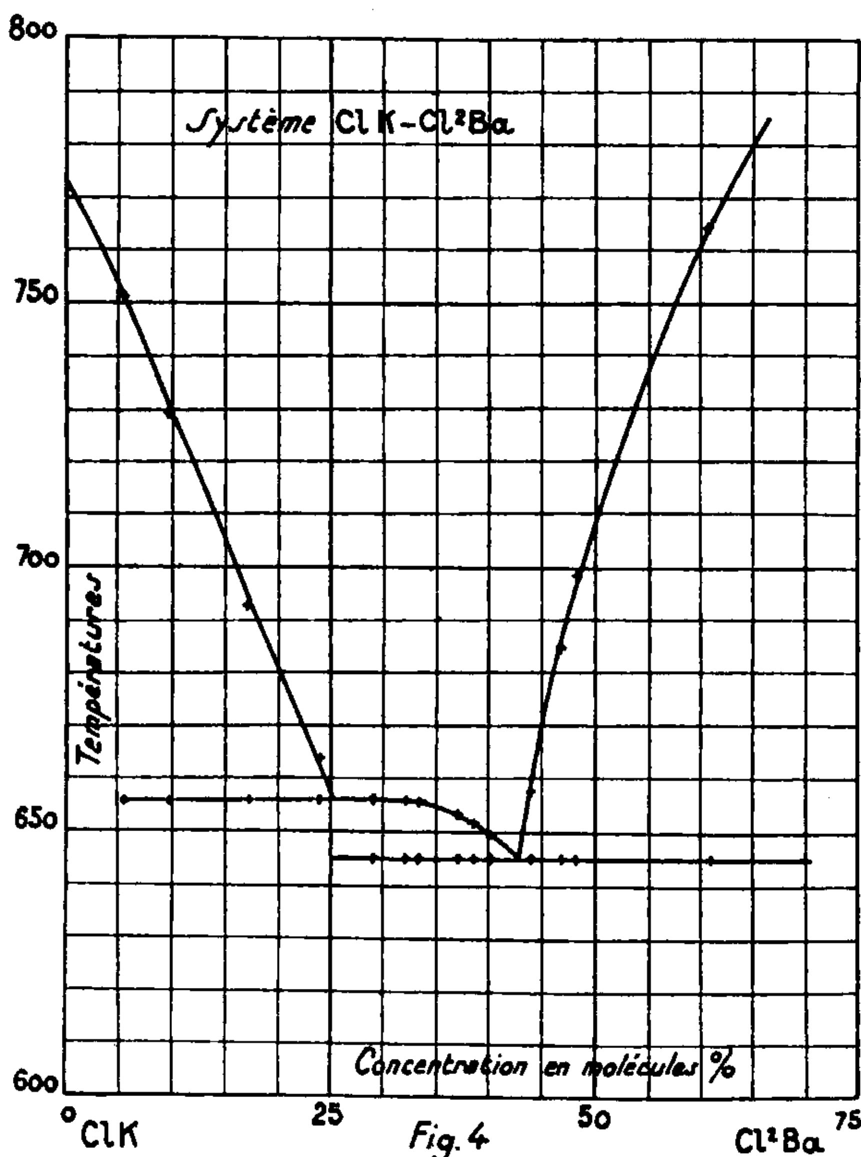


Fig. 4

posé défini ClK, 2Cl^2Ba et la formation de 2 eutectiqnes pour les concentrations moléculaires en Cl^2Ba de 25 0/0 et 40 0/0. On voit qu'il n'y a en réalité qu'un seul eutectique pour 42,75 0/0 environ de Cl^2Ba (concentration moléculaire) à la température de 645°. Il y a en outre un point de transition pour la température de 656° et la concentration de 25 0/0 correspondant au composé ClK, 3Cl^2Ba. Le composé ClK, 2Cl^2Ba n'existe pas.

La figure 5 est la reproduction de la courbe d'analyse thermique obtenue au refroidissement pour le système de composition moléculaire : ClK, 60 0/0 ; Cl^2Ba 40 0/0.

Les deux arrêts de la température à 650° et à 645° montrent qu'il n'y a pas d'eutectique pour cette composition.

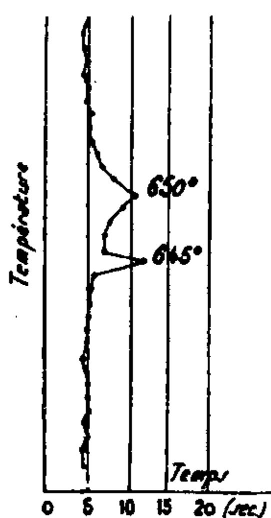


Fig. 5

III. — *Système chlorure de potassium-chlorure de lithium.*

Ce système a déjà été étudié par Zemczuchny (3) qui le signalait comme un système à un seul eutectique fondant à 352° pour la concentration moléculaire de 40,47 0/0 de ClK. Depuis Keitel (4) en a repris l'étude; les résultats de Zemczuchny ont été confirmés en ce qui concerne l'allure générale du diagramme, mais la température et la concentration eutectique sont 359° et 41,7 0/0 de ClK. Nos mesures sont tout à fait d'accord avec ces derniers résultats. Nous trouvons la même composition eutectique et 354° pour la température.

Le tableau suivant reproduit nos résultats (concentrations moléculaires) :

TABLEAU II. — Système ClK-ClLi.

Concentrations		Arrêts (t°C.)			
		Refroidissement		Réchauffement	
ClK	ClLi				
0	100	607	—	503	—
13,41	86,58	542	354	544	—
25,37	74,62	468	352	467	352
28,82	71,17	444	353	443	354
38,22	61,77	378	354	375	355
44,20	55,80	396	355	—	352
50,38	49,62	460	354	—	354
55,70	44,30	520	354	—	355

L'établissement du diagramme (*fig.* 6) est assez délicate par suite de la pente assez accentuée du *liquidus*; aussi le point de solidification commençante ne se détache pas toujours très nettement.

(3) ZEMCZUCHNY, *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. 65. p. 403.
(4) KEITEL, *N. Jahrb. Min. Berlin*, 1925, t. 52 A, p. 378.

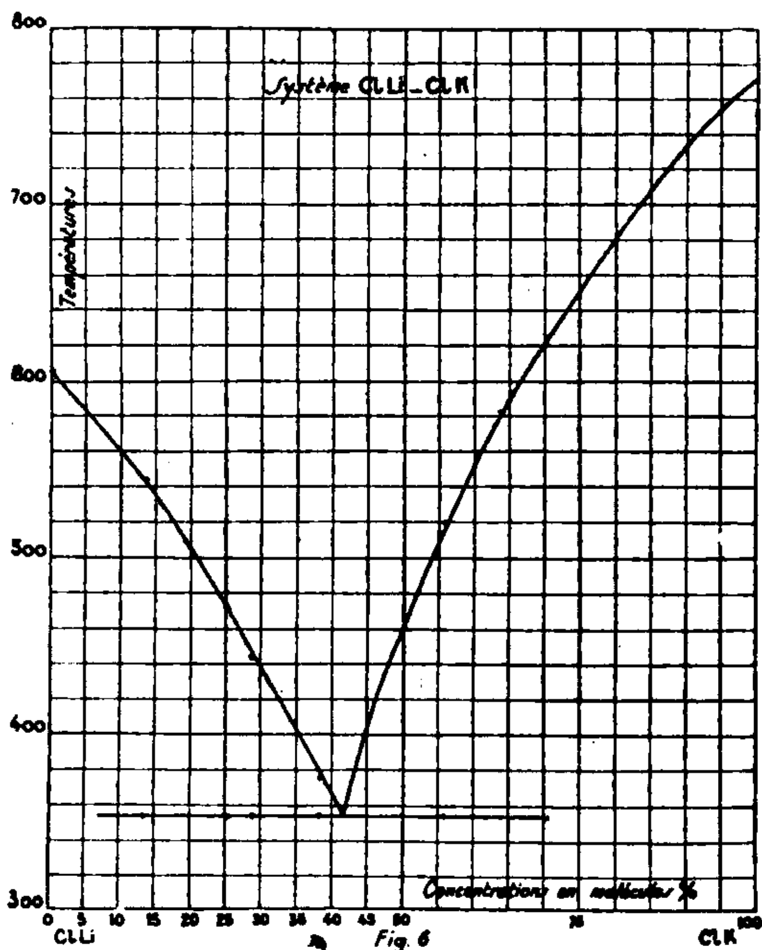


Fig. 6

En terminant nous sommes heureux d'adresser nos remerciements les plus vifs à M. le Directeur des Services de Recherches de l'Aéronautique pour l'aide qui nous a été fournie lors de ces recherches.

(Faculté des Sciences de l'Université de Nancy,
Laboratoire de Chimie minérale.)

N° 157. — Effet Raman dans la série terpénique. III. Etude des produits de l'isomérisation sulfurique des pinènes; par G. DUPONT et R. GACHARD.

(9.9.1932.)

L'action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine a fait l'objet d'une longue série de travaux (1). On sait que cette action conduit d'une part à une polymérisation en dipinène, d'autre part, à un mélange complexe de produits d'isomérisation désigné sous le

(1) Bouchardat et Lafont, *C. R.*, t. **105**, p. 1177; t. **125**, p. 111. — Riban, *Ann. de chim. phys.*, 1875, t. **6**, p. 232. — Wallach, *Ann.*, t. **227**, p. 283; t. **236**, p. 262; t. **239**, p. 35. — Deville, *Ann. de chim.*, 1840, t. **75**, p. 39. — Brook et Humphrey. *J. Chem. Soc.*, t. **40**, p. 844. — Armstrong et Tilden, *D. ch. G.*, t. **12**, p. 1754. — Flavitzki, *D. ch. G.*, t. **12**, p. 1022.

nom de « térébène » ou de « terpilène ». La proportion de ces produits légers est d'autant plus forte que l'acide est moins concentré ; elle paraît maximum quand on emploie, à la température de 80°, l'acide à 50 0/0.

Quant à la composition du « terpilène », elle est complexe et encore mal déterminée; d'après les travaux de Wailach et ceux d'Armstrong et Tilden, ce serait un mélange d'α et γ terpinènes, de dipentène et de terpinolène.

Ayant abordé l'étude de l'utilisation des spectres Raman pour l'analyse des mélanges terpéniques complexes, nous avons jugé intéressant de l'appliquer à ce cas particulièrement compliqué. Le problème était ici d'autant plus délicat que nous ne possédions pas les spectres des terpinènes ni du terpinolène. Nous espérions, en revanche, pouvoir tirer de cette étude, la position des raies les plus typiques de ces corps qui sont abondants dans les produits secondaires d'une foule de réactions de la série terpénique, et qu'il est difficile de caractériser chimiquement avec certitude.

Nous verrons que les résultats ont, d'une façon assez satisfaisante, confirmé nos espoirs, et que nous avons pu caractériser dans le « térébène » les constituants suivants, en dehors du pinène non transformé :

Cymène, camphène, limonène, α-terpinène, γ-terpinène, terpinolène, cinéol-1.4.

Nous avons en outre reconnu, par l'étude des spectres, l'existence de quatre constituants nouveaux, désignés par nous, X, Y, Z, T, dont nous n'avons pu encore préciser la nature.

Enfin, contrairement à l'opinion des précédents chercheurs, nous avons pu montrer que le terpinolène n'existe qu'en très faible quantité dans ce mélange.

Etude Expérimentale.

L'essence de térébenthine utilisée était de l'essence de pin maritime, séparée des produits d'oxydation par une rectification. Dans 12 litres d'essence de térébenthine disposée dans un récipient muni d'un bon agitateur, on verse lentement 800 grammes d'acide sulfurique à 50 0/0, en agitant constamment. On règle l'addition d'acide, de façon que la température ne dépasse pas 50°. L'agitation est poursuivie pendant 24 heures. On laisse ensuite reposer. On décante la couche aqueuse inférieure, et on neutralise l'acide restant par addition de carbonate de sodium sec en excès. Un entraînement à la vapeur d'eau permet de séparer, des polymères formés, le « térébène ». Celui-ci, contenant encore du pinène non transformé, est soumis à une première rectification. Le pinène récolté en tête subit un nouveau traitement, afin de parfaire son isomérisation. Le térébène finalement obtenu constitue 33 0/0 du produit initial ; la majeure partie du pinène est donc transformée en polymères.

Ce térébène a une couleur jaunâtre et une odeur assez forte dues à la présence de produits d'oxydation. Ceux-ci comportent surtout du *cinéol-1.4*, que nous avons pu séparer du mélange, à l'aide de

TABLEAU I.

Fractions n° :	d_{15}	n_D^{15}	α_{578} (rotation sur 10 cm.)
1	0,8655	1,4710	— 29°30
2	0,8655	1,4710	— 29,50
3	0,866	1,4715	— 29
4	0,866	1,4720	— 27,60
5	0,867	1,4722	— 26,70
6	0,8675	1,4730	— 24,50
7	0,8595	1,4720	— 18,70
8	0,5485	1,4715	— 13,02
9	0,839	1,4700	— 6,35
10	0,8405	1,4720	— 6,80
11	0,842	1,4740	— 6,85
12	0,846	1,4765	— 8,90
13	0,845	1,4770	— 10,15
14	0,8455	1,4770	— 11
15	0,8485	1,4788	— 12,75
16	0,847	1,4780	— 11,21
17	0,8485	1,4793	— 13,40
18	0,846	1,4790	— 13,10
19	0,847	1,4790	— 13,35
20	0,848	1,4798	— 16,80
21	0,848	1,4800	— 17,10
22	0,847	1,4800	— 18,10
23	0,8475	1,4800	— 19,40
24	0,8475	1,4802	— 20
25	0,850	1,4815	— 20,65
26	0,850	1,4815	— 22,2
27	0,850	1,4815	— 23,2
28	0,8495	1,4815	— 25
29	0,8495	1,4815	— 25,2
30	0,8505	1,4818	— 27,7
31	0,850	1,4815	— 29,35
32	0,851	1,4812	— 26,65
33	0,851	1,4812	— 25,70
34	0,851	1,4832	— 27
35	0,852	1,4832	— 21,80
36	0,8535	1,4838	— 15,70
37	0,853	1,4832	— 14,50
38	0,8545	1,4852	— 6,35
39	0,856	1,4860	— 3,60
40	0,856	1,4865	— 2,10
41	0,857	1,4875	— 0,7
42	0,8575	1,4892	— 0,8
43	0,860	1,4928	0
44	0,8595	1,4930	0
45	0,8575	1,4928	—
46	0,8585	1,4940	—
47	0,8605	1,4951	—
48	0,861	1,4960	—
49	0,865	1,4985	—
50	0,874	1,4950	+ 0,5
51	0,9125	1,4905	+ 2,90
52	0,9545	1,4820	+ 3

Les indices de réfraction sont donnés par la raie D du sodium ($\lambda = 589\ \mu\mu$).

La rotation est mesurée avec la raie J du Hg ($\lambda = 578\ \mu\mu$).

l'acide ferrocyanhydrique, d'après un procédé indiqué dans une note précédente (2). La proportion de cinéol-1.4 contenue dans notre produit était de 2 0/0 environ.

Finalement, le térébène obtenu a été soumis à une rectification méthodiquement répétée à la colonne de 2 mètres, et a été ainsi séparé en 54 fractions de 80 grammes chacune environ. Les constantes de ces fractions sont indiquées dans le tableau I et dans les courbes de la figure 1.

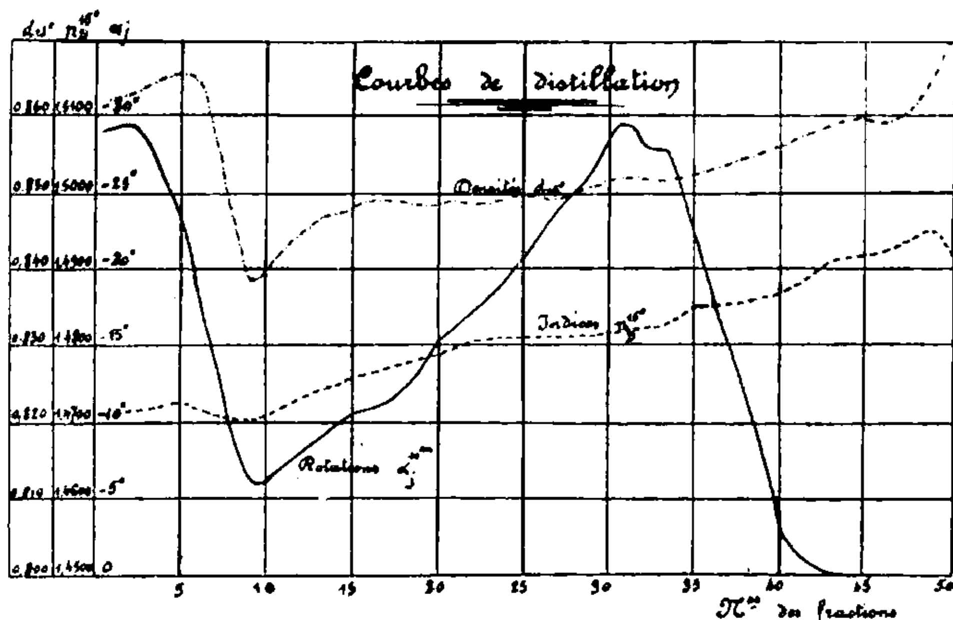


Fig. 1.

L'aspect de ces courbes fait de suite ressortir l'extrême complexité du mélange.

Nous avons conduit parallèlement l'analyse de ces fractions par les spectres Raman et par les méthodes chimiques : préparation de dérivés caractéristiques, hydrogénation catalytique, ozonisation, etc.

Cette double étude nous a conduits aux conclusions suivantes :

Fractions 3 et 6. (spectres Raman : tableau II et fig. 2).

On retrouve dans le spectre de la fraction 6 toutes les raies principales du *camphène*. Ce constituant a d'ailleurs été caractérisé chimiquement, dans cette fraction, par la méthode d'acétylation de Bertram et Walbaum ; après saponification du produit ainsi obtenu, on obtient une huile qui se prend en masse. On en extrait, avec un rendement abondant, du bornéol (F. 201°). Ce résultat, joint à l'étude du spectre, nous permet de conclure que cette fraction 6 est constituée de camphène assez pur.

(2) DUPONT et LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, t. 51, p. 727.

Tableau II.

Fraction 3

Fréquence Raman n	Intensité I*	Raie attribuable à
199 / 227	b. 2	camphène
265	f. 2	pinène
290,5	»	camphène
308,5	f. 1	pinène
380,5	f. 2	camphène
432	»	camphène
464	»	»
484,5	f. 2	
513	f. 1	camphène
569,5	f. 2	pinène
614,5	f. 3	pinène
639,5	a.n. 3	camphène
673	a.n. 5	camph. pin.
774	a.n. 1	
823,5	»	
845,8	a.n. 2	pin. camph.
879	f. 3	camphène
909,5	a.n. 2	camph. + ?
928	a.n. 2	camph. ?
943,5	f. 1	
958	f. 2	camphène
1019,5	f. 1	camphène
1041,8	f. 2	camph. pin.
1088,5	»	pinène
1110,5	a.n. 1	?
1126,5	»	pinène
1165,5	f. 1	camphène
1181	a.n. 1	?
1188,5	»	?
1204,6	»	?
1226,8	f. 2	camphène
1260,5	»	pinène ?
1306,8	»	pinène ?
1333,6	»	pinène
1379,5	»	pinène
1435,5 / 1450	b. 6	b. comm.
1661,5	a.n. 10	camphène
1669	f. 1	pinène

Fraction 6

n	I	Raie attrib. à
201,4 / 230	b. 6	camph.
288,5	a.n. 5	camph.
384	b. 2	camph.
431,5	b. 3	camph.
465	f. 3	camph.
485,5	f. 2	?
514,5	f. 3	camph.
563	f. 2	?
612,5	f. 1	?
639,5	n. 8	camph.
671	a.n. 9	camph.
748,5	f. 1	
811,5	f. 1	?
827	»	camph.
841,5	a.n. 1	?
880	f. 10	oamph.
911,5	a.n. 2	camph.
926,2	n. 4	camph.
956,6	f. 3	camph.
971	f. 2	camph.
1021	f. 2	camph.
1042,6	f. 4	camph.
1078,5	»	?
1096,4	f. 3	camph.
1121,5	f. 2	?
1149,5	f. 3	camph.
1163	f. 4	camph.
1189	f. 3	?
1204,5	»	?
1220	»	camph.
1307,6	b. 3	?
1377,2	f. 3	?
1421,5	f. 2	camph.
1441,4	b.f. 6	b. comm.
1455	f. 3	b. comm.
1485	f. 1	b. comm.
1663,4	f. 12	camph.

Fraction 9

n	I	Raie attrib. à
452	f. 1	
476	f. 1	
584,5	f. 1	
644,2	b. 2	
749	b. 2	
762	»	α terp.?
852,5	f. 1	
877	f. 6	camph.? α terp.?
926,6	b. 2	
957,5	»	
986,5	»	
1017,5	»	
1051,5	»	
1075	f. 2	
1086	»	
1115,4	b. 2	
1144	f. 2	
1170	b. 1	
1196	f. 1	
1210,4	»	
1235,5	f. 3	α terp.?
1296,5	f. 4	—
1313,5	f. 3	—
1384	f. 4	α terp.?
1436	f. 4	b.comm.
1454,5	f. 8	b.comm.
1513	f. 1	?
1536,2	f. 2	?
1613,4	n. 15	α **terp.**
1634,5	a.n. 8	const. X
1657,5 / 1676	b. 3	camph.

Fraction 13

n	I	Raie attrib. à
512,5	f. 1	α terp.
579	»	
643,8	»	
765,5	f. 4	α terp.?
804,6	f. 1	
823,7	»	
880,5	f. 4	α terp.?
961	f. 2	
987,5	»	
1018,5	»	
1051	f. 2	α terp.
1072,5	»	α terp.
1089,5	»	α terp.
1118,6	»	α terp.
1211,2	f. 2	cymène
1240	f. 3	α terp.?
1295	»	α terp.
1312	»	α terp.
1368 / 1384	b. 5	
1430 / 1448	b. 8	b. comm.
1514,5	a.n. 2	const. Z
1556,8	a.n. 3	const. Z
1615,4	n. 15	α **terp.**
1661	f. 3	const. Y
1681	f. 2	limon.

Constituants dominants :

Fraction 3	Fraction 6	Fraction 9	Fraction 13
camphène : (camph.) pinène : (pin.)	camphène	α terpinène constituant X traces de camph.	α terpinène cymène : (cym.) limonène : (limon.) constituants Y, Z.

* *Abréviations* : b. = bande ; n. = raie nette ; a.n. = assez nette ; f. = floue. — Les chiffres indiquent les intensités relatives approximatives.

La précision des mesures peut être estimée à ± 2 pour les raies nettes et fortes et à ± 5 pour les bandes et les raies floues ou faibles.

La fréquence Raman a est exprimée en nombre d'ondes par centimètres.

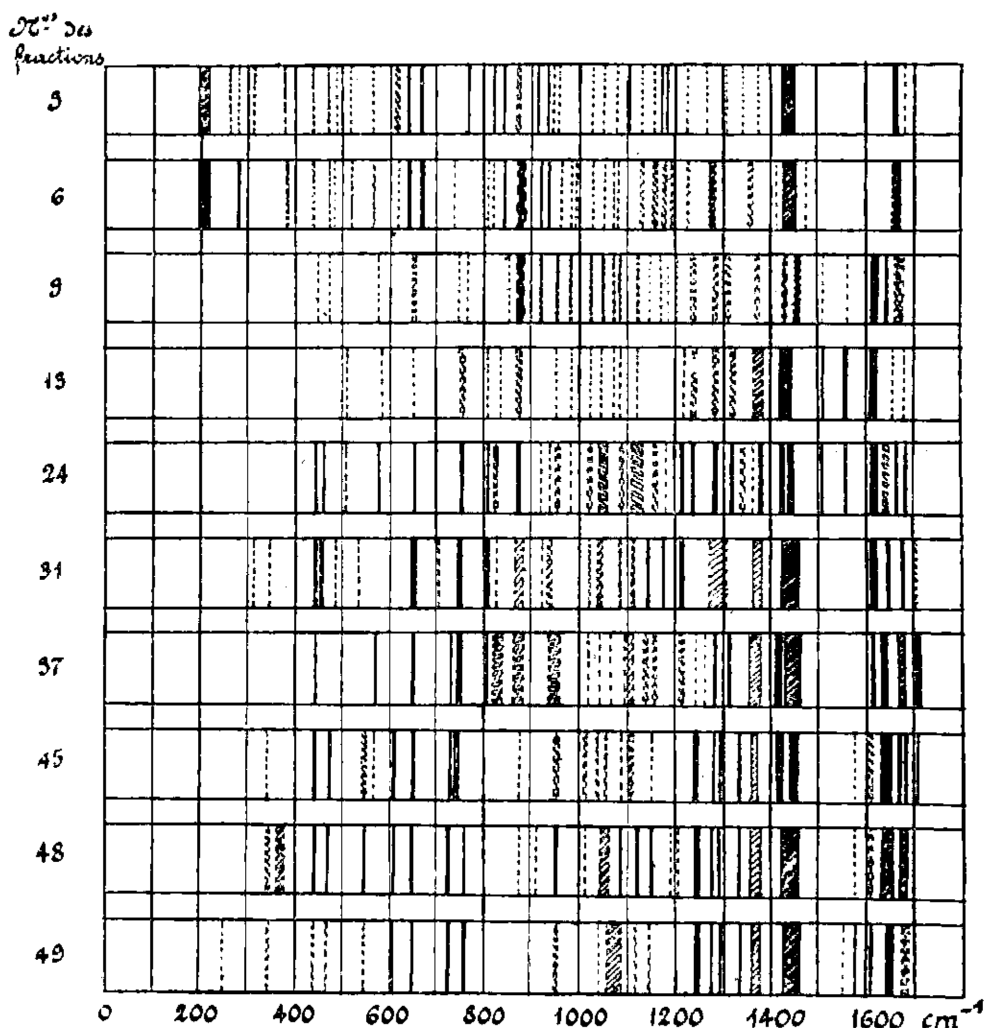


Fig. 2.

Dans le spectre de la fraction 3, on trouve, à côté du spectre du camphène, un assez grand nombre de raies, que l'on peut identifier avec les raies principales du pinène. Les fractions de tête contiennent donc une proportion assez forte de pinène non transformé, ce qui est naturel.

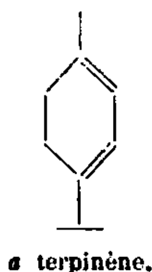
Fractions 9 et 13.

La fraction 9 est particulièrement intéressante parce qu'elle correspond, sur les courbes de distillation, à un minimum très net de la densité, du pouvoir rotatoire, et de l'indice.

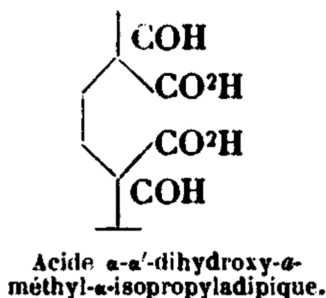
Le spectre Raman montre que cette fraction est complexe. On relève en effet 5 raies dans la région 1500-1700 (région des raies A se rapportant aux doubles liaisons). Il n'y a plus que de faibles

quantités de camphène (raie 1663 très peu visible; absence presque complète des raies 288, 639 et 671).

Les raies de doubles liaisons dominantes sont les raies 1613,4 (n. 15) et 1634,5 (a. n. 8). La première de ces raies se retrouve presque seule dans la région correspondante du spectre de la fraction 13. Le constituant correspondant se trouve donc très largement dominant dans cette fraction 13. Ce constituant est l'α-



α terpinène.



Acide α-α'-dihydroxy-α-méthyl-α-isopropyladipique.

terpinène (Δ^{1-3} terpinène). Nous l'avons caractérisé chimiquement de deux façons :

1° par l'oxydation permanganique (3) donnant naissance, avec un rendement de 18 0/0, à l'acide α.α'-dihydroxy-α-méthyl'-α-isopropyl-adipique.

Cet acide a été lui-même caractérisé par son point de fusion et par son indice d'acide (poids moléculaire trouvé : 232; calculé : 234);

2° par la préparation, suivant les indications de Wallacb (4), du nitrosite de l'α-terpinène fondant à 155°.

Nous n'avons pas pu hydrogéner sensiblement ce produit, par l'action du sodium et de l'alcool amylique.

En revanche, la fraction 13, traitée par l'hydrogène en présence de noir de platine, peut fixer 87 0/0 de la quantité d'hydrogène calculée pour la saturation de deux doubles liaisons. Le spectre du produit obtenu (Tableau III et Fig. 3, p. 1586) s'identifie avec celui du menthane, auquel vient se superposer le spectre du cymène. L'hydrogénation se fait nettement en deux temps; en l'arrêtant au milieu (avec un nouvel échantillon tiré de la fraction 14), nous avons obtenu un mélange, dont le spectre correspond à la superposition de celui du carvomenthène et de celui du cymène (tableau IV et fig. 3).

Nous pouvons conclure de là :

a) que l'α-terpinène s'hydrogène, sous l'action catalytique du platine, en donnant du carvomenthène, puis du menthane.

b) que du cymène existe dans ces fractions 13 et 14, à côté de l'α-terpinène. La présence du cymène n'apparaît pas nettement sur les spectres des fractions elles-mêmes, parce que la raie principale 1614 du cymène est pratiquement confondue avec celle de l'α-terpinène, mais la présence du cymène se trouvera confirmée par l'étude des fractions suivantes.

(3) WALBAUM, MULLER, *Wallach Festschrift Göttingen*, 1909, p. 663.
(4) WALLACH, *Ann.*. t. 239, p. 35; t. 350, p. 171.

TABLEAU III. — Hydrogénation catalytique : fixation de 4 H.

Fraction 13		
n	I	Raie attribuable à
624,5	f. 1	m.
646,5	f. 1	cy. m.
764,5	f. 3	m.
806	f. 2	cy.
835,5	f. 2	m.
956	f. 1	m.
972	f. 1	
1002,5	f. 1	cy.
1021	f. 1	m.
1060	f. 2	m.
1100 1118,2	b. 1	m.
1164 1179,5	b. 2	m.
1211,4	f. 2	cy.
1264	f. 2	m.
1347,2	f. 2	m.
1382,5	f. 2	m.
1442,2 1464	f. 6 »	b. commune
1613,8	f. 1	cy.
Constituants dominants : **cymène** (cy.) **menthane** (m.)		

Fraction 31		
n	I	Raie attribuable à
624,5	f. 2	m.
645	a. n. 1	cy. m.
764,5	a. n. 3	m.
808	n. 2	cy.
817,5	n. 1	cy.
950,5	f. 2	m.
1047 1066,5	b. 2	m.
1092,5 1115,8	b. 2	m.
1158	f. 2	m.
1175,6 1191	b. 2	cy.
1207	n. 3	cy.
1309	f. 1	cy.
1337,5 1359,5	b. 1	m.
1434 1459,5	a. n. 4 a. n. 4	b. commune
1615,4	a. n. 2	cy.
Constituants dominants : **cymène** (cy.) **menthane** (m.)		

Spectres Raman des produits d'hydrogénation.

Fraction. 14
» 37
» 48
Fraction. 13
» 31
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800

Fig. 8.

TABLEAU IV. — Hydrogénation catalytique : fixation de 2 H.

Fraction 14			Fraction 37			Fraction 48		
n	I	Raie attrib. à	*n*	I	Raie attrib. à	*n*	I	Raie attrib. à
451	f.2	cm. cy.	646,6	n. 2	cy.	626,5	f. 1	
644,2	a. n. 3	cy.	751	b. 4	cm.	708	a. n. 1	
762,5	n. 3	cm.	763,5			787,5	a. n. 1	
806.5	a. n. 3	cy.	797,5	f. 3		956	f. 1	
817,5	f. 2	cy.	815	f. 3		998	f. 2	
853,5	b. 3	cm.	850	f. 2	cm.	1054	f. 1	
866,5			874	f. 2		1081	a. n. 3	Δ^3 menth.
955,4	f. 2	cm.	954	a. n. 3	cm.	1159,2	f. 2	
1012	f. 1	cy.	1158	f. 1	cm.	1330	f. 2	
1058,4	a. n. 2		1211,2	f. 1	cy.	1363,6	b. f. 2	
1098	b. 2		1375	f. 2	cm.	1390,4		
1118,2		cm. cy.	1427,8	a. n. 4	b. comm.	1436,5	a. n. 5	b. comm.
1155	b. 1	cm.	1464	a. n. 4		1459,5	a. n. 5	
1169,5			1613	a. n. 3	cy.	1615	f. 1	
1209	n. 2	cy.	1667	b. 3	cm.	1669	a. n. 5	Δ^3 menth.
1307,6	a. n. 2	cm. cy.	1681					
1377,5	a. n. 3	cm. cy.	1702	f. 1				
1434,5	b. 5	b. comm.						
1464								
1611,6	a. n. 4	cy.						
1679	a. n. 4	cm.						
cymène (cy.) **carvomenthène** (cm.)			**carvomenthène** (cm.) **cymène** (cy.)			**Δ^3 menthène**		

Nous avons cherché à appliquer au terpinène la méthode d'ozonisation utilisée par Dœuvre d'une part (5), par Brus d'autre part (6), pour le dosage des groupes $= CH^2$ dans les composés terpéniques. Rappelons que cette méthode consiste à doser finalement tout l'aldéhyde et l'acide formique produits, par leur oxydation en acide carbonique sous l'action de HgO. Cette méthode nous a donné ici, un résultat qui conduirait à une proportion de 113 0/0 de $C^9H^{14}{=}CH^2$ dans le mélange. Il paraît certain que le glyoxal (qui doit normalement se former dans l'action de l'ozone sur l'α-terpinène) se transforme finalement en acide carbonique, sous l'influence de HgO. Ce résultat montre que cette méthode de dosage ne doit être employée qu'avec la plus grande circonspection.

La fraction 13 contient donc une proportion largement dominante d'α-*terpinène* et son spectre (mises à part les raies de doubles liaisons peu visibles 1514, 1556, 1661, 1681) peut être considéré, comme celui de l'α-terpinène. Notons en passant que les raies des deux doubles liaisons conjuguées du noyau sont confondues en une seule raie très forte.

Quant à la raie 1634, très nette, de la fraction 9, elle appartient à un constituant particulier à cette fraction, constituant dont nous

(5) DŒUVRE, *B. S. Ch.* (4), 1929, t. 45, p. 140.
(6) BRUS, *Bull. Inst. du Pin* (2), t. 3, p. 66.

n'avons pas encore pu préciser la nature (constituant X). Il en est de même des raies 1508, 1560, que nous retrouvons, faibles il est vrai, dans les deux spectres et dans les spectres suivants, jusqu'à la fraction 30 (constituant Z) et de la raie 1661, visible dans le spectre 13 et que nous retrouverons plus nette dans les spectres des fractions suivantes.

Fractions 16, 24, 31 (Tableau V).

Le spectre va à nouveau en se compliquant. Au spectre presque pur d'α-terpinène de la fraction 13, viennent se superposer d'autres spectres, progressivement plus intenses.

Dans la fraction 31, nous pouvons caractériser :

a) le *Cymène* par les raies : 447, 644, 803, 817, 1.188, 1.208. 1.613 (7).

L'hydrogénation complète par le noir de platine de la fraction 31 (Tableau III) donne d'ailleurs un produit dont le spectre est la superposition de celui du menthane et de celui du cymène. Nous avons, d'autre part, signalé la présence du cymène dans les fractions précédentes (13 et 14).

b) *le Limonène* est caractérisé dans la fraction 31 et dans les précédentes par des raies nombreuses, principalement les raies : 430, 753, 803, 1082,5, 1156,5, 1644,5, 1678,2 (7). et par l'obtention d'un tétrabromure cristallisé fondant à 122° (tétrabromure de dipentène). C'est à ce limonène partiellement actif, que l'on doit attribuer le pouvoir rotatoire qui passe par une valeur maximum (— 30°), pour la fraction 31.

Nous avons obtenu un dosage approché du limonène, de deux façons :

1° par hydrogénation, à l'aide du noir de platine (fixation de 2H sur le limonène);

2° par la détermination de l'indice de brome.

Dans les deux cas, on arrive à une teneur approximative de 65 0/0 de limonène (l'α-terpinène restant en faible quantité se trouve compté comme limonène).

L'ozone conduit à une teneur calculée de 71 0/0, mais nous avons vu que l'α-terpinène encore présent dans cette fraction peut expliquer l'écart constaté. Il ne se forme pas d'acétone dans cette ozonisation.

Le spectre de la fraction 16 présente une raie de double liaison assez forte 1661, intermédiaire entre les deux raies du limonène, et appartenant à un constituant indéterminé Y. Cette raie déjà très nette dans le spectre de la fraction 13 n'existe plus nettement dans celui de la fraction 31. Les raies 1514 et 1557, déjà signalées dans les spectres des fractions 9 et 13 et attribuées par nous à un ou à un couple de constituants Z, sont visibles très nettement sur les spectres des fractions 16 à 24, et ont disparu dans celui de la fraction 31.

(7) DUPONT, DAURE et LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 922-932.

TABLEAU V.

Fraction 16		
n	I	Raie attr. à :
431,5	a. n 2	limonène
454,5	a. n. 2	cy. ?
498,5	a. n. 1	
512,5	a. n. 2	α terp.
579,5	»	
614,5	a. n. 1	
643	a. n. 2	cy.
702,5	f. 1	
762,5	f. 4	α terp.
804,2	a. n. 2	cy.
815	— 1	
825	— 1	
879	a. n. 8	α terp.
936	f. 2	
956	»	
984	»	
1017,5	»	
1039	»	
1055	f. 1	
1072	n. 3	α terp.
1085	n. 3	α terp.
1115	f. 2	α terp.
1141,4	f. 1	
1172.4	f. 1	
1210.4	n. 4	
1232.5	n. 4	
1293,6	a. n. 4	α terp.
1312	a. n. 4	α terp.
1332	f. 2	
1368	a. n. 4	α terp.
1381	a. n. 4	
1397	a. n. 2	
1434	4	
1450.8	b. 8	b. comm.
1466.3	2	
1514	a. n. 2	const. 2
1537,2	a. n. 3	
1613,8	a. n. 15	α terp. cy.
1661,5	a. n. 4	const. Y
1679	a. n. 2	lim.

Fraction 24		
n	I	Raie attr. à :
432	a. n. 2	limonène
450,5	a n. 3	cy.
514	f. 2	?
585	a. n. 2	?
644,6	n. 3	cy.
752	n. 5	lim.
805,5	a. n. 4	lim. + cy.
824	f. 3	cy.
884	n. 5	α terp.
920,5	f. 1	
943	f. 1	
958	f. 3	
992	f. 2	
1024	f. 3	lim.
1050	b. 3	lim.
1062		
1090	f. 3	lim.
1115,4	b. 3	
1127		
1163	f. 3	
1191,5	f. 1	cy.
1211,5	n. 4	cy.
1234	n. 3	
1294	a. n. 3	α terp.
1310	a. n. 3	α terp.
1329,5	f. 1	
1368	f. 3	α terp.
1380	a. n. 5	
1431	a. n. 5	b. comm.
1449,2	a. n. 6	
1513,5	a. n. 3	const. 2
1557,2	n. 4	
1615,4	n. 15	α terp. cy.
1639,6	b. 3	lim.
1651,5		
1665	n. 4	const. Y
1682,2	n. 4	lim.

Fraction 31		
n	I	Raie attr. à :
206,5	f. 2	lim. + cy.
332,5	f. 1	lim.
430	a. n. 3	lim.
447	a. n. 3	cy.
495,5	f. 2	lim. ?
534,5	f. 2	lim. ?
638	a. n. 6	lim. + cy.
700	f. 1	lim.
753	n. 7	lim.
803	n. 7	lim. + cy.
817	f. 2	cy.
881	b. 3	lim. + cy.
889		
1018	f. 2	lim.
1057	f. 3	lim. ?
1082,5	f. 2	lim.
1099,2	f. 3	cy.
1156,5	a. n. 3	lim.
1188	a. n. 3	cy.
1208	n. 8	cy.
1287	b. 3	lim, + cy.
1307,2		
1376,5	b. f. 6	lim. + cy.
1383,5		
1429	b. 10	b. comm.
1464		
1613,4	a. n. 12	cy.
1644,5	a. n. 4	lim.
1678,2	a. n. 4	lim.
1702	f. 2	

Constituants dominants :

Fraction 16	Fraction 24	Fraction 31
α terpinène cymène (cy.) constituants Y, Z.	α terpinène. cymène (cy.) limonène (lim.) constituants Y, Z.	**limonène** (lim.) **cymène** (cy.)

Fraction 37 (Tableau VI).

Les spectres du cymène et du limonène se sont estompés. Les raies de double liaison dominantes deviennent ici une raie 1638 et une raie 1702. La première de ces raies, appartenant au γ-terpinène, ira en croissant d'intensité, dans les fractions suivantes. La raie 1702 (caractérisée par sa fréquence très élevée) s'atténue au contraire dans ces fractions. Nous n'avons pu encore caractériser ce constituant nouveau que nous désignerons par la lettre T. Le spectre présente en outre, vers 1670, une raie floue qui, nous le montrerons, appartient au terpinolène. Cette fraction 37, par hydrogénation en présence de noir de platine, fixe sensiblement 2H ; dans le spectre du mélange ainsi obtenu (tableau IV) se révèle la présence de carvomenthène et, sans doute, de Δ-3-menthène (mêlés d'un peu de cymène) (*fig.* 2).

TABLEAU VI.

Fraction 37		
n	I	Raie attrib. à
432,5	a. n. 1	
580,5	a. n. 2	
644,2	n. 2	
724	a n. 1	
753,5	n. 6	lim. ?
801,8	a. n. 2	
815,5	b. 2	
828		
870,5	b. 2	
894,5		
943	b. 2	
962		
1014	f. 1	
1039,4	f. 2	
1054	f. 1	
1101	b. 3	
1118,6		
1146	f. 3	
1160	f. 3	
1201	f. 4	cy. ?
1229,5	f. 2	
1252	f. 1	
1292	a. n. 4	
1304,4	a. n. 4	
1371,5	b. 2	b. comm.
1385,6		
1425,4	n. 12	
1447	b. 6	
1462,3		
1612	a. n. 7	cymène ?
1638	a. n. 10	γ terpinène
1669,5	b. 3	terpinolène
1679		lim.?
1702	n. 10	const. T

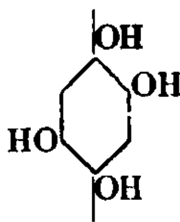
Fraction 44		
n	I	Raie attrib. à
425,8	f. 1	
606	n. 1	terpinolène ?
645,4	n. 2	
727,5	n. 2	terpinolène ?
755,5	a. n. 1	terpinolène ?
770	a, n. 1	
874,5	f. 1	
953,2	f. 2	
1088	b. f. 2	
1119		
1231,5	ar n. 3	terpinolène ?
1281,5	f. 1	
1299,5	f. 2	
1328,5	f. 2	
1373,5	b. f. 3	b. comm.
1388,4		
1429,5	a. n. 3	
1447	b. 3	
1462,8		
1581	f. 2	?
1607,5	f. 2	?
1638,8	a. n. 10	γ terpinène
1668	a. n. 2	terpinolène
1680	a. n. 2	
1702	a. n. 2	const. T

Constituants principaux :

Fraction 37	Fraction 44
γ terpinène	terpinolène
const. T	γ terpinène
terpinolène	const. T

Fractions 44 à 48 (tableau VI).

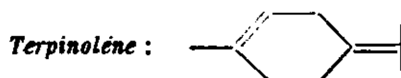
Le corps dominant dans ces fractions est celui auquel correspond la raie très nette 1640 du spectre. Ce corps est le γ-terpinène. Nous avons en effet caractérisé ce composé, à l'aide de l'oxydation permanganique, par l'obtention de l'érythrite, F. 235–236° (8) :



L'hydrogénation par le noir de platine de la fraction 48 donne une fixation de 1,4 H^2. On doit donc avoir un mélange de menthane et d'un menthène.

Le spectre Raman du produit hydrogéné, ne présente pas les raies caractéristiques du carvomenthène, mais une raie A, assez forte, de fréquence 1669. Cette raie correspond au Δ-3-menthène, comme nous avons pu le contrôler par l'étude de ce corps, faite d'autre part, par l'un de nous.

On est donc conduit à penser que, au moins en partie, le γ-terpinène s'hydrogène en Δ-3-menthène :



Les diverses fractions, qui suivent la fraction 40, mais plus particulièrement la fraction 48, donnent par l'action du brome, du *tétrabromure de terpinolène*, fondant, après recristallisations répétées, à 116° (9).

De ce tétrabromure, nous avons cherché à remonter au terpinolène pur, d'après les indications de Baeyer (10).

80 grammes de tétrabromure ont, dans ce but, été dissous dans de l'acide acétique, et des additions progressives de zinc en poudre ont été faites, en maintenant le mélange vers 0°, par un bain d'eau glacée.

Après addition d'eau, on rassemble par de l'éther le carbure obtenu, on lave à l'eau, puis à l'eau chargée de carbonate de sodium ; on distille. On obtient un abondant résidu de polyterpènes, 25 0/0 seulement de carbure, bouillant à 67° sous 17 mm., ont été obtenus. Ce carbure, redistillé sur le sodium, présente les caractéristiques suivantes :

$n_D^{16} = 1,4851$ $d^{16} = 0,864$
R.M. = 45,15. (calculé 45,6)

(8) WALLACH, *Liebigs, Ann.*, 1908, t. **362**, p. 297. — GILDEMEISTER et MULLER-WALLACH, *Festschrift, Gottingen*, 1909, p. 443.
(9) WALLACH, *Ann*., t. **227**, p. 283 ; t. **239**, p. 23.
(10) BAEYER, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 447.

Contrairement aux indications de Baeyer, le corps ainsi obtenu par nous n'est pas du terpinolène pur, mais un mélange contenant une forte proportion de cymène.

Le spectre Raman est indiqué dans le tableau VII. On constate que toutes les raies de ce spectre sont celles du cymène, sauf les deux raies assez faibles 1668 et 1679, qui doivent bien correspondre au terpinolène.

TABLEAU VII. — Terpinolène régénéré.

n	I	Raie attrib. à	n	I	Raie attrib. à
644,6	a. n. 3	cy.	1268	f. 1	
804,6	n. 4	cy.	1384	f. 2	
819	n. 2	cy.	1432,5	b. 2	cy.
1058,8	f. 1	cy.	1457		
1109,5	b. 2	by. + t.	1613,4	n. 5	cy.
1188	a. n. 2	cy.	1668	doublet 2	t.
1209,5	n. 3	cy.	1679,5		

Constituants dominants :
cymène (cy.)
terpinolène (t.)

Ce résultat est d'ailleurs contrôlé par ia détermination de l'Indice de brome, qui n'est que 46,5 0/0 de celui calculé pour le terpinolèue. Du produit de cette action, on peut retirer d'ailleurs une petite quantité de bromure de terpinolène. Le zinc donne donc aisément du cymène par son action sur le tétrabromure de terpinolène, mais on peut conclure de cet essai que le doublet 1668-1679 doit être attribué au terpinolène. Ce doublet, nous le retrouvons d'ailleurs dans les spectres Raman de toutes les fractions 41 et 49, qui, par l'action du brome, fournissent du bromure de terpinolène.

La proportion de terpinolène dans ces diverses fractions va en croissant, jusqu'à la fraction 48.

L'ozonisation donne d'ailleurs des résultats en accord avec les précédents ; le terpinolène doit, par action de l'ozone, fournir de l'acétone. Ce corps a été dosé dans les produits de destruction par l'eau de l'ozonide (par formation d'iodoforme). Les résultats ont été les suivants :

Fractions	Proportions de carbures $C^{10}H^{16}$ possédant : un groupe CH^2 (Méthode Dœuvre)	un groupe $= C(CH^3)^2$ (dosage d'acétone)
— 31	70,0 0/0	0 0/0
— 37	67,3 —	36,7 —
— 44	52,3 —	51,9 —
— 48	48,7 —	61,3 —
— 49	56,3 —	81,0 —

Nous savons que l'on ne doit accorder qu'une confiance très limitée aux chiffres de la première colonne ; en revanche la proportion d'acétone paraît une caractéristique plus sûre permettant le dosage du groupe isopropylidénique.

Les résultats de ce dosage sont bien d'accord avec la constatation faite de la présence de terpinolène, en proportion croissante jusqu'à la fraction 48.

Dans le spectre de la fraction 49, on ne trouve plus que faiblement visible le doublet du terpinolène. En revanche, on relève plusieurs autres raies A, dont une très intense à la fréquence 1641. La raie 1641, caractéristique du γ-terpinène, paraît renforcée. Il semble que, par le fait même de la distillation, le terpinolène s'isomérise en γ-terpinène, mais il est possible aussi que cette raie

TABLEAU VIII.

Fraction 45			Fraction 48			Fraction 49		
n	I	Raie attr. à :	n	I	Raie attr. à :	n	I	Raie attr. à :
			334	f. 3				
332.5	f. 3		352	b. f. 2				
			376					
420	n. 4		430,5	n. 3		258	f. 1	
473	a. n. 3		483	a. n. 2		337.5	f. 2	
555.5	f. 4		555	n. 3				
581.5	f. 2					432	f. 2	γ terp.
605.5	n. 3	terpinol.?	607	n. 4	terpinol.	482	f. 2	
645	n. 4	γ terp.	643	n 4	terp. ?	555,5	f. 2	terpinol.
724.5	n. 5	terpinol.	727	n. 7	terpinol.?			
731	a. n. 3					601.5	a. n. 2	terpinol.?
			769,5	n. 4		645,8	n. 3	γ terp.
775.5	a. n. 3					722,5	n. 5	terpinol.
875	f. 2		883	f. 1				
			917,5	f. 1		761,5	n. 4	
954.4	f. 4	terpinol.?	955,6	a. n. 5				
1015.5	f. 3		1013,5	f. 2		955,6	b. f. 4	
1040,5	f. 3		1040,0			1019,5	f. 2	
1054.5	f. 3			b. 2		1043		
			1073,5				b. 3	
1083.5	f. 2					1075		
			1088	a. n. 2				
1116.2	f. 3		1117	a. n. 3		1091	f. 2	
1160	f. 1		1160,8	a. n. 2		1117,4	f. 2	
			1189,5	f. 1		1160,4	f. 2	
1228	n. 8	terpinol.	1209,5	f. 1				
1279.2	a. n. 4		1228	a. n. 10	terpinol.?	1220	n. 8	terpinol.
			1282,5	n. 4		1279,6	a. n. 2	
1290	a. n. 4					1289	a. n. 2	
1328	n. 5		1300	n. 4				
			1328	a. n. 5		1325,5	n. 3	
1376.5	b. 6	γ terp. ?	1363,7					
				b. 5		1370	b. 5	
1425,4	a. n. 7		1383			1386		
		b. comm.				1424,5		
1446,2	a. n. 7		1419				b. 7	b. comm.
				b. 10	b. comm.	1461		
1581.5	f. 2	?	1457					
1600.5	f. 4	?				1554,8	f. 2	
			1583,5	i. 2	?	1583	a. n. 2	?
1640	n. 10	γ terp.	1607,6	f. 4	?	1611,5	a. n. 3	?
			1636					
1660.5	a. n. 5			b. f. 10	γ terp.	1641	a. n. 12	γ terp, ?
		terpinol.	1645					
1682	a. n. 5		1668,5			1669,5		
				b. f. 10	terpinol.		b. f. 4	terpinol.
1702	n. 3		1681			1679.5		

Constituants dominants :

Fraction 45	Fraction 48	Fraction 49
γ terpinène (γ terp.) terpinolène.	γ terpinène. terpinolène.	γ terpinène. terpinolène.

soit attribuable aussi à un nouveau constituant possédant, lui aussi, un groupement isopropylidénique : cette hypothèse nous est suggérée par le fort rendement en acétone donné par l'action de l'ozone sur la fraction 49.

CONCLUSIONS.

Nous avons pu, en combinant la méthode spectrométrique de Raman et les méthodes chimiques, caractériser dans le térébène les constituants suivants :

Cymène, camphène, limonène (et dipentène), α-terpinène, γ-terpinène, terpinolène, cinéol-1.4.

En outre nous avons pu montrer l'existence d'un certain nombre (au moins 4) constituants non identifiés, que nous avons désignés par les lettres X, Y, Z, T. A ces constituants ne semble correspondre aucun dérivé caractéristique aujourd'hui connu. Le spectre Raman permet de les identifier. Nous pensons poursuivre l'étude chimique de ces corps afin d'en établir la constitution.

Voici, à titre indicatif, les raies Raman qui nous paraissent devoir être attribuées aux terpinènes et au terpinolène.

α terpinène		γ terpinène		Terpinolène	
n	I	n	I	n	I
581	f. 1				
644	b. 2	645 ?	n. 4	607 ?	n. 4
880	f. 4			643 ?	n. 4
				727	n. 7
1238 ?	f. 3	1376	b. 6	1228	an. 10
1384	f. 4				
1430 } 1448 }	b. 8			1668 }	doublet 10
1615,4	n. 15	1638	n. 10	1681 }	

Quant aux constituants inconnus, leurs raies A caractéristiques sont :

corps X............ raie 1634
— Y............ raie 1661
— Z............ raies { 1514, 1556 }
— T............ raie 1702

Nous espérons avoir, par cette étude, montré le parti intéressant que l'on peut tirer de l'emploi des spectres Raman, pour l'étude de la composition des mélanges terpéniques complexes.

N° 158. — Titrimétrie conductimétrique et électrométrique des mélanges de soude et de carbonate de sodium; par MM. M. AUMÉRAS et J. MARCON.

(16.9.1932).

Nous avons déterminé les conditions optima de titrimétrie des mélanges de soude et de carbonate de sodium par les méthodes conductimétrique et électrométrique.

La méthode conductimétrique fournit d'intéressants résultats dans le cas des solutions diluées ; elle permet de mettre en évidence les points de neutralisation de la soude, du carbonate et du bicarbonate de sodium. Nous avons observé les influences de l'hydrolyse du carbonate neutre et de l'anhydride carbonique dissous. Ces observations donnent le principe d'une méthode de dosage de faibles quantités de gaz carbonique dissous dans l'eau ou dans un autre liquide.

La méthode électrométrique est surtout applicable aux solutions de concentrations supérieures à $n/100$; généralement, la précision obtenue est plus faible que celle fournie par la méthode conductimétrique.

La mesure des variations du p_H de la solution analysée montre l'insuffisance de l'emploi des indicateurs colorés pour ces dosages. Les diagrammes obtenus permettent d'établir une relation entre les constantes de dissociation du carbonate et du bicarbonate et le rapport de leurs degrés de dissociation électrolytique.

Le dosage du carbonate de sodium, au moyen d'acide chlorhydrique, en présence d'indicateurs colorés, nécessite des précautions particulières, par suite de la mise en liberté du gaz carbonique qui agit sur l'indicateur. Pour doser séparément le carbonate et le bicarbonate, on ne peut opérer que dans des conditions déterminées de température et de concentration (méthodes de Warder, de Babko (1).

Aucun indicateur usuel ne permet la séparation de la soude libre et du carbonate de sodium.

D'autres méthodes ont été utilisées pour cette séparation; la méthode classique par précipitation: la méthode électrométrique employée par M. M. Abribat (2) avec une électrode au calomel saturé et un fil de platine; la méthode des tensions superficielles (M. René Dubrisay (3); la méthode des densités utilisée par M. Bourzeix (4) qui donne d'assez bons résultats pour les solutions concentrées.

Ces dosages sont en général délicats ; ils ne donnent de bons résultats qu'employés par des expérimentateurs ayant beaucoup de pratique et sont rarement applicables aux solutions très diluées.

Nous avons recherché une méthode simple, à la portée de tous les chimistes, générale quant aux conditions d'utilisation et permettant de séparer, en une même opération, la soude, le carbonate de sodium et le bicarbonate de sodium.

Méthode conductimétrique.

Appareil. — Nous avons utilisé le montage classique de Kohlrausch; le courant alternatif était fourni par une bobine d'induction : l'appareil de zéro était un téléphone.

(1) A. K. Babko, *J. chim. Ukraine*, 1930, t. 5, p. 197.
(2) M. Abribat, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 49, p. 1119.
(3) R. Dubrisay, Mémorial des sciences physiques, fasc. 8.
(4) Bourzeix, Diplôme d'études supérieures, Lyon 1930.

Nous avons employé diverses formes de vases de conductibilité. La plupart des courbes ci-jointes, données surtout pour permettre la comparaison des analyses de différentes solutions, proviennent de mesures effectuées avec le vase dit d'Arrhénius. Dans ce vase, presque toute la solution est comprise entre les électrodes.

Pour des analyses nombreuses et rapides, il y a intérêt à utiliser un vase à électrodes mobiles permettant le réglage de la résistance à mesurer et l'emploi d'un agitateur mécanique.

Les électrodes étaient en platine platiné ; les solutions à analyser se trouvaient dans un thermostat dont la température était réglée à 20° ± 0,1. Nous avons obtenu la conductibilité avec une erreur relative inférieure, en général, à 1/250, une précision supérieure nécessiterait l'emploi, dans les graphiques, d'échelles peu pratiques.

Résultats. — La courbe (2) de la *fig.* 1 qui représente les variations de la conductibilité d'une solution contenant de la soude, du

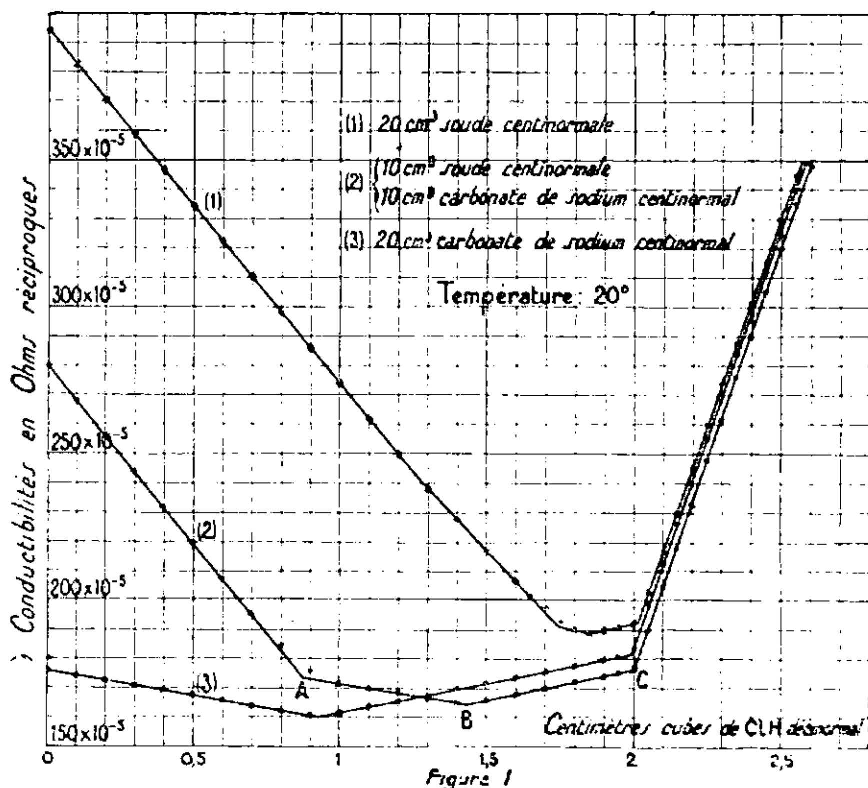
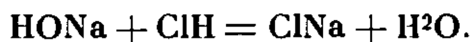


Figure 1

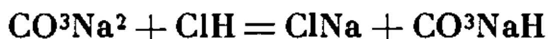
carbonate et du bicarbonate, en fonction de la quantité d'acide chlorhydrique ajouté, présente trois points anguleux : A, B, C.

A correspond à la fin de la neutralisation de la soude, qui se formule par :



$$HONa + ClH = ClNa + H^2O.$$

B marque la fin de la transformation du carbonate en bicarbonate :



$$CO^3Na^2 + ClH = ClNa + CO^3NaH$$

C indique la fin de la réaction :



$$CO^3NaH + ClH = ClNa + CO^2 + H^2O.$$

On peut donc doser, dans une même solution centinormale, avec une précision variable avec l'échelle choisie mais qui peut facilement atteindre le 1/200, la soude, le carbonate et le bicarbonate de sodium.

Pour une solution millinormale, on obtient des résultats analogues (courbe [1], *fig.* 2). Avec des solutions décinormales et normales,

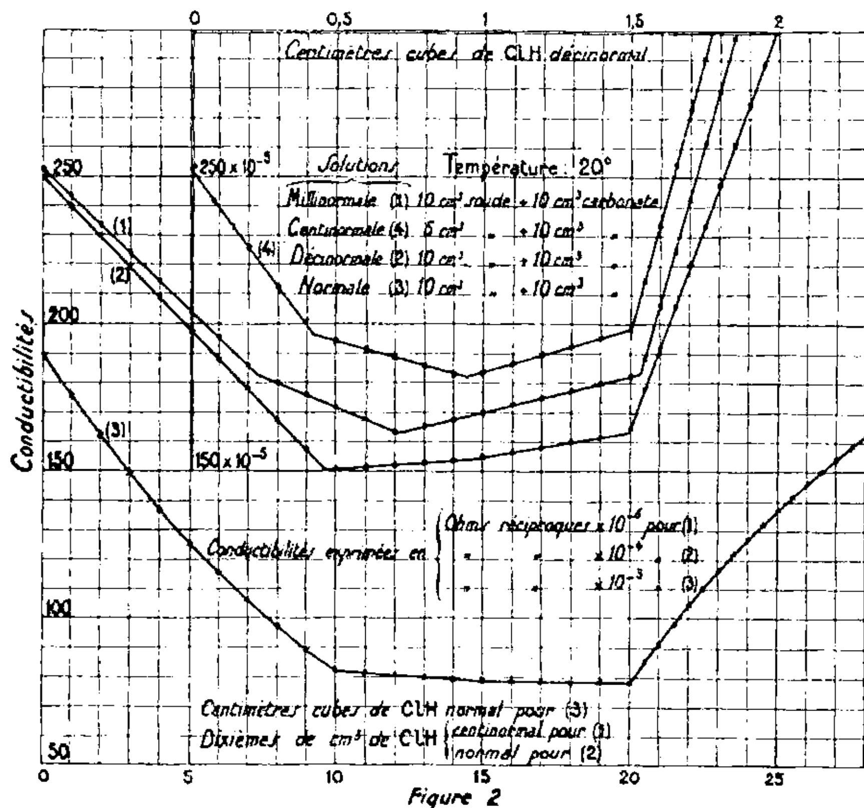


Figure 2

la méthode ne met pas nettement en évidence la fin de la transformation du carbonate en bicarbonate : on a deux droites qui se coupent sous un angle voisin de 180° ; une faible erreur dans le tracé de l'une déplace beaucoup leur point d'intersection. Dans ce cas, on obtient cependant avec précision le dosage de la soude libre et de l'alcalinité totale.

Les diagrammes correspondant aux solutions normales (courbe [3], *fig.* 2 ; courbe [4], *fig.* 3) sont constitués par des parties courbes alors que tous les autres sont uniquement formés de segments de droites. Cette anomalie est due à l'emploi, pour la neutralisation, d'acide chlorhydrique ayant même concentration que la solution analysée. Dans ce cas, la variation de conductibilité n'est pas linéaire par suite des changements du volume de la solution : ainsi, supposons 10 cm³ de liqueur à titrer, dont 2 cm³ sont entre les électrodes ; pour le premier cm³ d'acide chlorhydrique ajouté, il y a entre les électrodes 2/11 des molécules neutralisées ; pour le dixième cm³ d'acide chlorhydrique ajouté, il y a seulement entre les électrodes, 2/20 des molécules neutralisées.

Dans d'autres cas, l'acide chlorhydrique était 100 fois plus concentré (courbe [5], *fig*, 3) 10 fois plus concentré (*fig.* 1) que la solution analysée. Ainsi que le prévoit la théorie, les phénomènes élec-

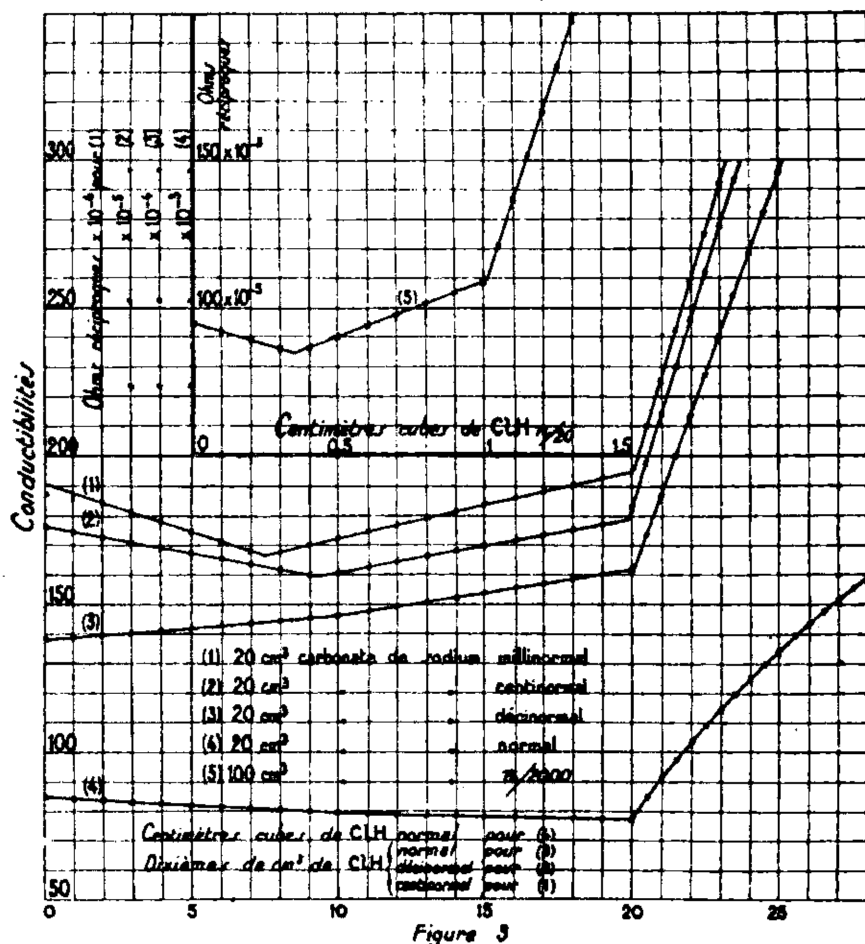


Figure 3

triques sont très nets quand les rapports des concentrations sont grands, ce qui se traduit par des points bien alignés. Au point de vue de la précision du dosage, il y a avantage à utiliser le plus possible d'acide chlorhydrique pour diminuer l'erreur relative sur sa mesure, erreur qui peut devenir une des plus importantes dans cette méthode.

Si l'on examine les résultats quantitatifs donnés par l'analyse, on voit qu'ils ne correspondent pas toujours aux solutions préparées. Ainsi pour les solutions de carbonate de sodium (*fig.* 3), sur 20 cm³ de liqueur, on note 10 cm³ de bicarbonate pour la concentration normale, 10,2 cm³ pour la concentration décinormale, 10,7 cm³ pour la concentration centinormale et 12,6 cm³ pour la concentration millinormale. Avec les solutions de soude (*fig.* 4) on observe un résultat exact pour les solutions décinormales et normales, mais, aux concentrations centinormales (*fig.* 1) et millinormales, on note la présence de quantités importantes de carbonate et de bicarbonate.

L'excès de bicarbonate dans les courbes de la *fig.* 3 peut s'expliquer par l'hydrolyse du carbonate neutre; on aurait là un procédé de détermination du degré d'hydrolyse aux différentes dilutions ; à cette influence, se superpose certainement celle du gaz carbonique dissous dans l'eau employée pour la préparation des liqueurs. On ne peut qu'expliquer ainsi la carbonatation de la

Le gaz carbonique dissous prend d'autant plus d'importance
juantité de soude est plus faible. Une ébullition prolongée
distillée utilisée pour les dilutions diminue suffisamment
tité de gaz carbonique pour que l'on observe moins de car-
et de bicarbonate dans la soude (courbe [2], *fig*. 4).

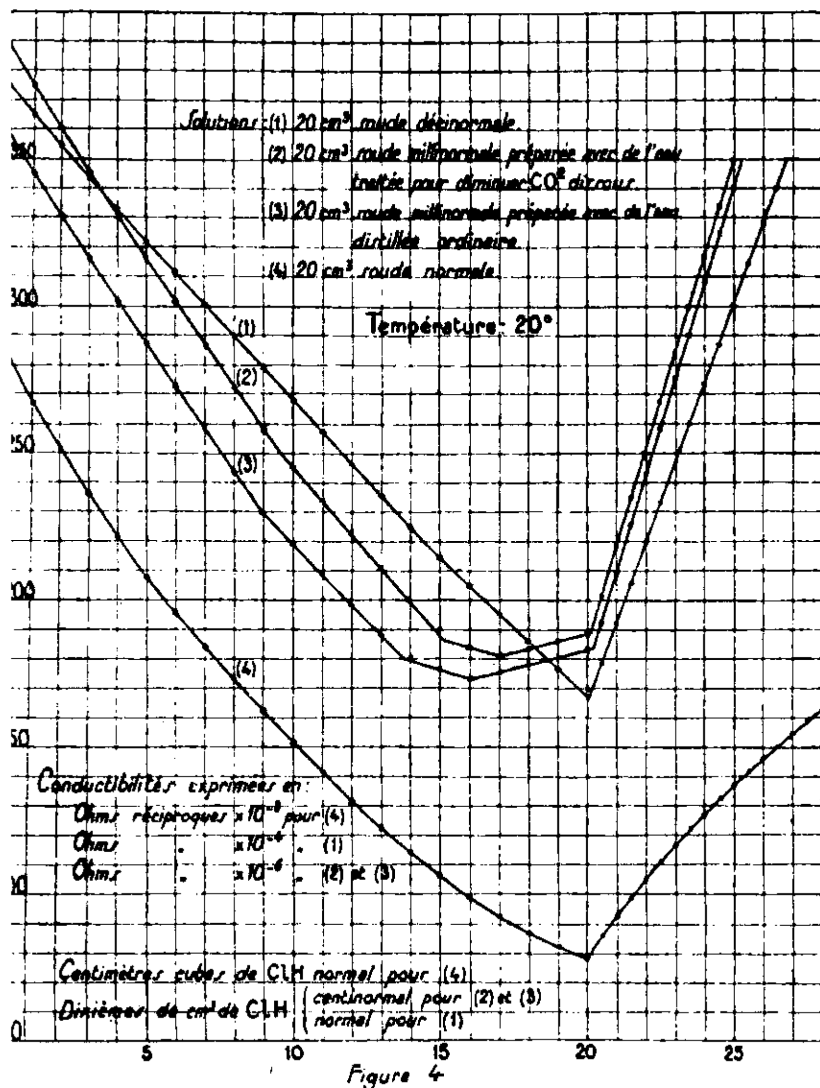


Figure 4

›servations nous permettent d'indiquer le principe d'un
e gaz carbonique en dissolution, même en présence d'autres
suffit de le transformer en carbonate au moyen d'un
liqueur titrée de soude et d'analyser suivant la méthode
avons employée. On obtient avec précision les quantités
nate et de bicarbonate d'où l'on tire le poids de gaz car-
dissous.

ure de la conductibilité de l'eau a déjà été employée (5)
osage du gaz carbonique.

particularités, nous notons encore une légère cassure des

(5) ...NDALL, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 38, p. 1483.

droites dans la neutralisation de la soude, cassure qui se produit lorsque les 2/3 environ de la solution sont neutralisés.

Nous n'avons pu expliquer cette anomalie. On remarque aussi qu'au voisinage de fins de réaction, les points ne se placent plus sur des droites; ils forment une courbe à l'intérieur de l'angle. Ceci est surtout marqué pour la fin de la neutralisation de la soude.

Observons enfin que les variations, avec la concentration, de l'inclinaison des droites correspondant à la neutralisation du carbonate et à celle du bicarbonate sont anormales (*fig.* 3). Pour la transformation du bicarbonate, la pente change de sens pour la solution normale. Ceci peut s'expliquer par le dégagement du gaz carbonique ; celui-ci reste dissous dans les solutions décinormales et de concentration inférieure dont il augmente la conductibilité. Cette explication n'est pas valable pour la transformation du carbonate neutre.

Il est nécessaire, dans ce cas, d'approfondir le mécanisme des réactions. Dans un mélange de soude et de carbonate de sodium, il y a des ions H^+, Na^+, $CO^{3=}$, CO^3H^-, OH^-, du carbonate CO^3Na^2 non dissocié et du bicarbonate CO^3NaH provenant de l'hydrolyse de CO^3Na^2. Certains auteurs (Seyler et Lloyd (6)) admettent l'existence de l'ion CO^3Na^-. Entre les concentrations de ces divers ions existent les relations des équilibres électriques et thermodynamiques :

(*a*) $[OH^-] \times [H^+] = K_{H^2O}$ en supposant $[H^2O]$ sensiblement constante.

(*b*) $[CO^{3=}] \times [H^+] = K_{CO^3H} \times [CO^3H^-]$

(*c*) $[CO^3H^-] \times [H^+] = K_{CO^3H^2} \times [CO^3H^2]$

(*d*) $[CO^{3=}] \times [Na^+]^2 = K_{CO^3Na^2} \times [CO^3Na^2]$

(*e*) $[CO^3H^-] \times [Na^+] = K_{CO^3NaH} \times [CO^3NaH]$

(*f*) $[OH^-] + 2[CO^{3=}] + [CO^3H^-] = [H^+] + [Na^+]$

Si l'on introduit de l'acide chlorhydrique, il est entièrement dissocié en H^+ et Cl^-. Les ions Cl^- modifient surtout l'équilibre électrique, mais le changement de la concentration en ions H^+ amène une série de déplacements d'équilibres ayant plus ou moins de conséquences selon la valeur des constantes et des concentrations. Pour une liqueur normale, admettons que la concentration en OH^- soit 1 ; la constante K_{H^2O} est de l'ordre de 10^{-14}; on a $[H^+] = 10^{-14}$. Si nous introduisons de l'acide chlorhydrique normal, $[H^+]$ augmente beaucoup ; pour rétablir l'équilibre (*a*), il se forme de l'eau $H^+ + OH^- = H^2O$; $[H^+]$ augmente légèrement par suite de la diminution de $[OH]^-$, mais ceci modifie très peu les équilibres définis par les équations (*b*) et (*c*) : K_{CO^3H} est de l'ordre de 10^{-11} ; si $[H^+] = 10^{-14}$, on a $\frac{[CO^3H^-]}{[CO^{3=}]} = 10^{-3}$. Ce rapport augmentera sensiblement lorsque $[H^+]$ approchera de 10^{-11}, c'est-à-dire sera devenue près de 1000 fois plus grande. A ce moment, $[OH^-]$ sera près de 1000 fois plus petite; la soude sera pratiquement toute neutralisée. Les ions H^+ se fixent alors sur $CO^{3=}$ pour donner CO^3H^-, puis

(6) C. A. Seyler et P. V. Lloyd, *J. Chem. Soc.*. London, t. 111, p. 138.

quand leur concentration est voisine de $K_{CO^3H^2}$, ils se fixent sur CO^3H^- pour donner $CO^2 + H^2O$. En définitive, les phénomènes se ramènent aux réactions :

(1) $OH^- + H^+ = H^2O$
(2) $CO^{3=} + H^+ = CO^3H^-$
(3) $CO^3H^- + H^+ = CO^2 + H^2O$

Au point de vue de la conductibilité, en supposant une dissociation totale, la réaction (1) correspond au remplacement d'un ion OH^- par un ion Cl^-, la réaction (2) à ia disparition de $CO^{3=}$ à l'introduction de Cl^- et à la formation de CO^3H^-. Pour la 3e réaction, il y a remplacement de CO^3H^- par Cl^-. Voici les mobilités de ces ions anx diverses concentrations (tables de Landolt),

C	H^+	OH^-	Cl^-	$1/2CO^{3=}$
n/1000	311	171	64	60
n/100	307	167	61,5	55
n/10	297	157	55,8	38

Pour l'ion CO^3H^-, les renseignements sont moins précis. Kendall donne 40,1, d'Agostino 39,4.

On remarque la variation anormale de la mobilité de $CO^{3=}$ avec la concentration. Cette propriété peut expliquer les changements d'inclinaison des droites correspondant à la relation (2). Pour une solution centinormale, la mobilité de $CO^{3=}$ est 110, et la somme des mobilités de Cl^- et de CO^3H^- est $61{,}5 + 40 = 101{,}5$; il y a une diminution de conductibilité que l'on observe (courbe [2], *fig.* 3). Pour une solution décinormale, la mobilité de $CO^{3=}$ est 68 et la mobilité des ions nouveaux est $55{,}8 + 40 = 95{,}8$. Il y a une augmentation de la conductibilité vérifiée sur les diagrammes (courbe [3], *fig.* 3).

Nous avons négligé les variations de la dissociation supposée constante et la même pour tous les électrolytes. En réalité, les corps qui disparaissent au cours d'une réaction et ceux qui se forment ne sont pas également dissociés. Soient α le degré de dissociation de CO^3NaH et β celui de CO^3Na^2 ; on trouve dans le mémoire de Seyler et Lloyd :

C	α	β	$\alpha - \beta$
n/20	0,822	0,464	0,358
n/2	0,636	0,144	0,492

Au cours de la neutralisation du carbonate, le corps formé, CO^3NaH, est plus dissocié que celui qui disparaît, CO^3Na^2. Donc la variation de conductibilité sera différente de celle prévue par la seule considération des mobilités des ions.

Au cours de cette étude, on remarque le rôle essentiel de l'ion H^+ dans les trois réactions que nous avons mises en évidence ; *a priori*, il semblerait que la meilleure façon de séparer ces réactions soit la mesure de la concentration en ions H^+ après chaque addition d'acide chlorhydrique.

Méthode électrométrique.

Appareil. — Les différences de potentiel sont mesurées par la méthode de compensation. L'appareil de zéro est un électromètre capillaire. On apprécie facilement les variations de f. é. m. de l'ordre du millivolt. L'électrode positive renferme une solution de chlorure de potassium saturé; elle est modifiée selon Müller pour empêcher la diffusion du chlorure de potassium dans la solution. L'électrode négative est une électrode à hydrogène modifiée selon Hildebrand pour permettre une mesure rapide des différences de potentiel. Un agitateur mécanique est indispensable. La connaissance de la différence de potentiel entre ces électrodes permet d'obtenir la concentration en ions H^+ que nous exprimerons en p_H.

Résultats. — Considérons la courbe [2] de la *fig.* 5: on observe

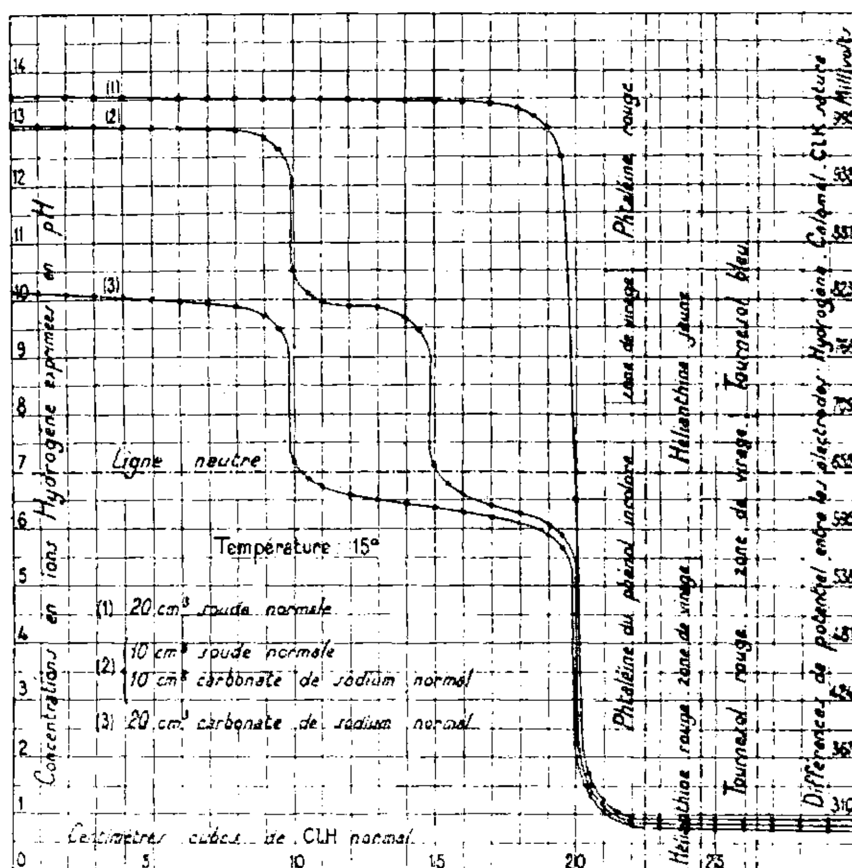


Figure 5

un premier palier correspondant à la neutralisation de la soude et terminé par une chute brusque du potentiel; un deuxième palier correspond à la neutralisation du carbonate, un troisième à la transformation du bicarbonate et un quatrième à l'addition d'acide chlorhydrique sans réaction. Ces réactions sont bien séparées, mais la précision de l'analyse est, en général, plus faible qu'avec la méthode précédente; on prend comme fin de réaction le point d'inflexion de la courbe; pour le déterminer exactement, il faut un tracé précis que l'on n'obtient qu'avec un grand nombre de mesures.

La méthode est surtout à recommander pour les solutions concentrées; aux grandes dilutions, on a de mauvais résultats; ainsi, pour la courbe [3] de la *fig.* 6 relative à une solution centinormale, les chutes de potentiel à la fin des réactions sont beaucoup moins nettes; on note l'influence de l'hydrolyse qui modifie le p_H. A la dilution $n/1000$, une analyse précise est impossible.

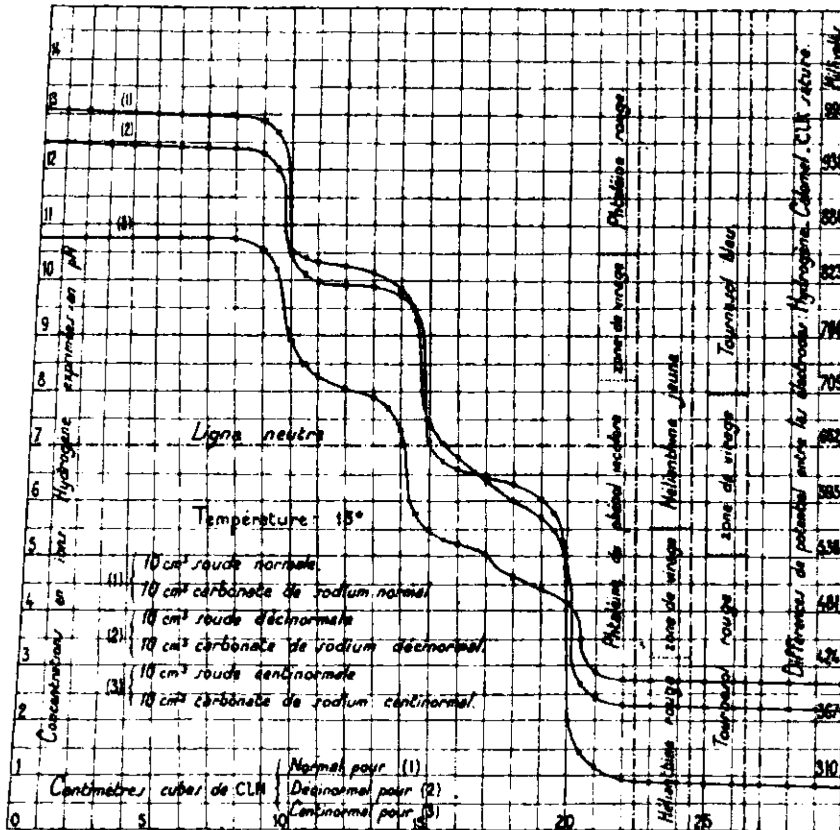


Figure 6

mesure des potentiels électrochimiques est beaucoup plus ıte que celle des conductibilités : les causes d'erreurs sont ›reuses, les impuretés de la solution ont une grande impor- , surtout aux fortes dilutions. Des précautions minutieuses, ›rrections seraient alors nécessaires pour obtenir des résul- .cceptables, mais l'analyse deviendrait une opération trop iquée pour être pratique.

›onnaissance du p_H de la liqueur, au cours des diverses réac- peut donner des renseignements utiles.

mploi des indicateurs colorés. Un indicateur vire dans une e p_H.

ırnesol...........	rouge $p_H < 5$	bleu $p_H > 8$
ianthine	orange $p_H < 3,1$	jaune $p_H > 5,5$
aléine du phénol ..	incolore $p_H < 8,2$	rouge $p_H > 10,5$

ᴅnen des diagrammes obtenus montre que, pour le dosage ude seule, on peut employer n'importe quel indicateur, le

virage se produisant par l'addition de très peu d'acide chlorhydrique.

Si l'on recherche une grande précision avec la phtaléine, on veillera à obtenir une décoloration complète. Au contraire, avec l'hélianthine, on s'arrêtera au début du virage, Pour les mélanges, aucun de ces indicateurs ne donne la fin de la neutralisation de la soude ; le tournesol ne permet pas la séparation du carbonate et du bicarbonate. Le virage de la phtaléine est terminé après la 2e réaction ; celui de l'hélianthine commence après la 3e réaction. Cela justifie les méthodes habituelles de dosage ; il faut cependant observer que le palier correspondant à la réaction (2) n'est pas loin des zones de virage ; il en résulte que les variations de p_H dues aux impuretés, à la température, etc., déplacent ce palier. Le titrage, avec ces indicateurs, est ainsi facilement faussé. Un abaissement de température, ou l'addition de chlorure de sodium qui, nous le verrons par la suite, diminue le p_H, descendent le troisième palier et facilitent le dosage du carbonate neutre en présence de la phtaléine. Le gaz carbonique formé au cours de la réaction (3) diminue le p_H de la solution et, au lieu d'un palier horizontal, on a, pour cette réaction, une droite inclinée (courbes [2] et [3], *fig.* 6). Cette droite peut couper la zone de virage de l'hélianthine ; le changement de coloration commence alors avant la fin de la neutralisation. Les inconvénients sont surtout nombreux avecles solutions diluées pour lesquelles la mesure du p_H ne permettant pas un bon dosage, il en est de même, *a fortiori*, de l'emploi des indicateurs colorés.

b) Observations sur la dissociation du carbonate et du bicarbonate de sodium.

Si nous nous reportons à la relation (*b*), elle s'écrit :

$$[H^+] = \frac{[CO^3H^-]}{[CO^{3=}]} \cdot K_{CO^3H} \quad \text{et} \quad [CO^3H^-] = CO^3NaH \times \alpha,$$

$[CO^{3=}] = CO^3Na^2 \times \beta$, α et β étant les degrés de dissociation de ces sels.

Donc :
$$[H^+] = \frac{CO^3NaH}{CO^3Na^2} \times \frac{\alpha}{\beta} \times K_{CO^3H}$$

On peut admettre que, dans la courbe (2) de la *fig.* 5, si l'on se place au milieu du deuxième palier, à égale distance des deux chutes de potentiel, on a : $CO^3NaH = CO^3Na^2$. (CO^3NaH et CO^3Na^2 désignent ici les concentrations totales de ces sels et non leurs concentrations en molécules non dissociées). Au point considéré, la concentration en ions H^+ vérifie la relation :

$$[H^+] = \frac{\alpha}{\beta} \times K_{CO^3H}$$

Si l'on connaît deux des quantités contenues dans le second membre, on peut calculer la troisième et, en particulier, étudier la variation du rapport $\frac{\alpha}{\beta}$ avec la concentration.

Nos déterminations du p_H effectuées en vue de l'analyse ne présentent pas la précision nécessaire à une bonne détermination de

constantes. Elles vérifient cependant assez bien l'égalité ci-dessus.

Pour une solution normale, si on prend $K_{CO^3H} = 10^{-11} \times 4{,}12$, $\alpha = 0{,}144$, $\beta = 0{,}524$ (Seyler et Lloyd), on a :

$$[H^+] = 10^{-11} \times 4{,}12 \times \frac{0{,}524}{0{,}144} = 10^{-9{,}83}$$

Pour une solution décinormale : $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{0{,}782}{0{,}464}$ et $[H^+] = 10^{-10{,}16}$. Sur la courbe [1], *fig.* 6, au milieu du deuxième palier, on a $p_H = 9{,}9$, soit $[H^+] = 10^{-9{,}9}$. Sur la courbe [2], on a $p_H = 10{,}2$ et $[H^+] = 10^{-10{,}2}$. La valeur du p_H au milieu du troisième palier permet un calcul analogue. La relation (*c*) s'écrit : $[H^+] = \frac{[CO^3H^2]}{[CO^3H^-]} \times K_{CO^3H^2}$; dans ce cas, le point pour lequel $CO^3NaH = CO^3H^2$ ne sera au milieu du palier que si la concentration est assez faible pour qu'il n'y ait pas de dégagement de gaz carbonique.

Des égalités (*b*), (*c*) et (*e*), on tire la relation :

$$[H^+] = \frac{[CO^3H^2]}{[CO^3NaH]} \times [Na^+] \times \frac{K_{CO^3H^2}}{K_{CO^3NaH}}$$

Elle permet d'expliquer l'influence du chlorure de sodium sur le dosage en présence d'indicateurs colorés. L'introduction de ce sel, presque totalement dissocié, augmente sensiblement la concentration en ions Na^+. Pour rétablir l'équilibre indiqué ci-dessus, il faut une augmentation de la concentration en ions H^+, donc une baisse de p_H qui, nous l'avons indiqué, favorise le titrage du carbonate neutre en présence de phtaléine.

Conclusion. — La méthode conductimétrique, excellente pour les solutions diluées, précise, applicable avec un matériel simple, par un opérateur même peu expérimenté, est à recommander.

La méthode électrométrique, plus délicate, n'est indiquée que dans le cas de solutions moins diluées ou pour des mesures de laboratoire.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon.)

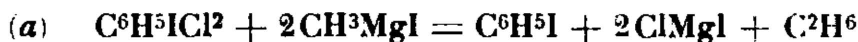
N° 159. — Sur la décomposition du dichloro-iodure de phényle (VII). Action des solutions du dichloro-iodure de phényle dissous dans plusieurs liquides sur le réactif de Zerewitinov. (VIII). Analogies avec l'action des solutions équimoléculaires de chlore, d'iode, de monochlorure et de trichlorure d'iode, sur le même réactif; par MM. Enrique V. ZAPPI et Helvecio DEGIORGI.

(28.9 1932.)

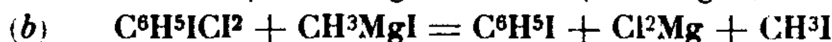
Dans un mémoire antérieur (1) nous avons établi que le dichloro-iodure de phényle réagissant sous forme solide sur la solution d'iodure de méthyl-magnésium dans l'éther amylique (réactif de

(1) ZAPPI et DEGIORGI, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 49, p. 1035; *Anales Asoc Quim. Argentina*, 1931, t. 19, p. 83.

Zerewitinov) ne se comporte pas d'une seule et unique façon, mais en suivant principalement les deux équations (*a*) et (*b*) :



(*a*) $C^6H^5ICl^2 + 2CH^3MgI = C^6H^5I + 2ClMgI + C^2H^6$



(*b*) $C^6H^5ICl^2 + CH^3MgI = C^6H^5I + Cl^2Mg + CH^3I$

En mesurant le volume de gaz éthane dégagé, nous avons tâché d'établir le rendement de l'équation (*a*) laquelle devrait nous mener au dégagement d'une molécule d'éthane pour chaque molécule de dichloro-iodure de phényle, si tout le chlore qu'elle contient venait à réagir dans le même sens.

Le dégagement de gaz éthane a été très variable dans chaque expérience et comme résultat final nous avons pu calculer un rendement moyen de 28 0/0 pour la réaction (*a*) et de 70 0/0 pour (*b*).

Ces résultats contradictoires que nous avons remarqués, nous les attribuons à une différence de polarité des deux atomes de chlore et nous exposons ci-dessous les résultats obtenus en faisant agir le dichloro-iodure de phényle, dissous dans différents milieux, sur le réactif de Zerewitinov, résultats qui, selon notre façon de voir, démontrent l'existence de deux réactivités différentes des deux atomes de chlore du dichloro-iodure de phényle.

On a fait agir des solutions de dichloro-iodure de phényle (0,001 mol.) dans un excès de plusieurs dissolvants, benzène, chloroforme et pyridine, sur un excès (0,004 mol.) de réactif de Zerewitinov; puis on a recueilli et mesuré le gaz dégagé.

Dans le tableau I, nous indiquons la moyenne des valeurs trouvées, pour le rendement de l'équation (*a*) qui est toujours prise comme référence.

TABLEAU I.

Dissolvants	Constante diélectrique (2)	Moment dipolaire (3) $\times 10^{18}$	Gaz dégagé rendement
Benzène	2,28	0,2	20,5 0/0
Chloroforme	5,0	0,95	21,1
Pyridine	12,5	2,1	50,9

Ces résultats sont d'une très grande importance à notre point de vue. En effet, dans aucun cas le dégagement atteint 100 0/0 par rapport à l'équation (*a*). Dans le benzène et dans le chloroforme, il est assez bas et rapproché du terme moyen trouvé avec le dichloro-iodure solide, mais dans la solution pyridique il est pratiquement de 50 0/0.

Ces différences trouvent une explication bien simple si l'on tient compte de certaines propriétés physiques des dissolvants employés et qui jouent une grande importance pour déterminer la réactivité des substances polaires dissoutes : je veux parler de la constante diélectrique et du moment dipolaire.

Le dichloro-iodure de phényle *a une constitution polaire* et c'est pour cela que dans des dissolvants de basse constante diélectrique comme le benzène ou le chloroforme, cette polarité ne se

(2) International critical tables of constants, New-York, t. 6, p. 83 et suivantes.

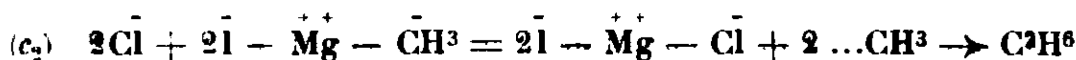
(3) Tables annuelles de constantes. aris 1930, t. 7 (2e partie), p. 958.

présente que partiellement alors que, dans des liquides d'une constante diélectrique plus élevée, possédant en plus une constitution polaire, comme la pyridine, la polarité du dichloro-iodure s'élève et atteint le maximum : un chlore agit comme positif et l'autre comme négatif.

La pyridine, avec les deux électrons libres que possède son atome d'azote, agit comme « donor » et élimine l'atome de chlore positif, et le chlore négatif est le seul qui agit en décomposant le réactif de Zerewitinov.

En acceptant alors les formules polaires de ce réactif, proposées par Abegg (4) et confirmées par les déterminations de conductibilité effectuées par Kondyrew (5), on pourrait interpréter la réaction comme suit :





Cet ensemble d'équations explique pourquoi il faut 2 molécules de dichloro-iodure de phényle pour produire une molécule de gaz éthane, et de plus elles permettent d'aboutir à des conclusions d'un caractère plus général.

Antérieurement nous avons établi que toute une série de réactions du dichloro-iodure sont de simples réactions d'halogénation dues à ses deux atomes de chlore, p. ex. : l'action sur le dérivé magnésien du 1.5-dichloropentane, qui régénère ce dernier composé (6), ou sur le mercaptan sodé (7) qui forme du bisulfure d'éthyle, pour ne citer que nos expériences.

Selon ceci il semblerait logique d'attribuer exclusivement à l'action de ces deux atomes de chlore la réaction du dichloro-iodure de phényle sur le réactif de Zerewitinov.

Mais afin de pouvoir accepter une telle supposition, il faudrait que des solutions de chlore, ou en général d'halogènes libres, dans les mêmes dissolvants et dans la même concentration molaire que celle qu'on a employée pour le dichloro-iodure, produisissent les mêmes dégagements de gaz éthane que celui-ci.

Et continuant les analogies, nous devons attendre que les composés labiles, dérivés de la combinaison des halogènes entre eux, monochlorure et trichlorure d'iode, dans lesquels la polarité de chaque élément est plus marquée, réagissent en pareilles conditions d'une façon semblable, en dégageant du réactif de Zerewitinov la même quantité de gaz que les halogènes libres

Les expériences faites, on voit que le parallélisme n'en peut être que plus complet : des solutions de chlore ou d'iode, de monochlorure ou de trichlorure d'iode, produisent les mêmes volumes d'éthane

(4) ABEGG, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 4112.
(5) KONDYREW et SSUSI, *D. ch. G.*, 1929, t. 62, p. 1856.
(6) ZAPPI et DEGIORGI, *Anales Asoc. Quim. Argentina*, 1931, t. 19, p. 162.
(7) ZAPPI et EGEA, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 748.

que les solutions de quantités équimoléculaires de dichloro-iodure de phényle dans des dissolvants égaux, comme on peut l'observer dans le tableau II.

TABLEAU II.

Dissolvant	Gaz dégagé, rendement 0/0 de l'équation (*a*) effectuée avec				
	Cl^2	I^2	ICl	$1/2ICl^3$	$C^6H^5ICl^2$
Benzène	20,7	—	—	—	20,[illegible]
Chloroforme	17.0	—	20,8	20,9	21,1
Pyridine............	—	49,2	46,2	46,5	50.9

Le parallélisme remarqué dans tout cet ensemble de réactions nous fait comprendre que l'origine de celles-ci est la même, c'est-à-dire due à la diverse polarité des atomes d'halogènes employés.

Le monochlorure et le trichlorure d'iode sont indiscutablement des substances polaires, comme on le déduit du fait même d'être conductrices du courant électrique, à l'état fondu (8) ou bien dissoutes dans des liquides non aqueux, comme l'acide acétique (9), l'hydrogène sulfuré liquide (10) ou dans le chlorure d'arsenic (11). Quam et Wilkinson trouvent aussi que l'iode dissous dans l'hydrogène sulfuré liquide, conduit particulièrement bien (10) et qu'il doit se trouver dissocié en I^+ et I^-.

Dans nos expériences nous avons montré que toutes ces substances de constitution polaire comme le Cl^-I^+, le $Cl^-I^+.Cl^-Cl^+$, le I^+I^-, le Cl^+Cl^-, vis-à-vis du réactif de Zerewitinov, se conduisent identiquement comme le dichloro-iodure de phényle en laissant réagir pour dégager de l'éthane seulement 50 0/0 de leurs atomes actifs, comme le demandent les polarités établies expérimentalement et les équations c_1 et c_2.

Si le dichloro-iodure de phényle agit de la même façon que les substances polaires, on doit admettre que ses atomes de chlore, sur lesquels repose, dans ce cas, toute sa réactivité, doivent avoir sûrement une polarité différente et nous pouvons accepter provisoirement qu'il possède la formule de structure $C^6H^5ICl^+Cl^-$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les appareils et la technique employés ont été ceux déjà mis en œuvre et décrits dans la IVe partie de ce travail (1) nous n'y reviendrons plus.

La seule différence a été que, du fait qu'il s'agit de solutions, on plaçait dans le fond de l'appareil A (voir figures dans 12) le dis-

(8) BRUNER et BEKIER, *Zeit. Elektroch.*, 1912, t. 18, p. 368.
(9) BRUNS, *Z. physik. Ch.*, 1925, t. 118, p. 89.
(10) QUAM et WILKINSON, *J. Amer. chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 989.
(11) WALDEN dans les « Tabellen » de Landolt-Börnstein (5e éd.), 1923, t. 1, p. 1107.
(12) HOUBEN-WEYL, *Die Methoden der Organischen Chemie* (2e éd.), Georg Thieme, Leipzig 1923, t. 3, p. 32 ou dans la traduction française, t. 3, p. 518.

solvant et qu'on ajoutait, — pesée dans un petit tube —, la quantité de dichloro-iodure de phényle ou de la substance halogénée qu'on voulait essayer; dans l'ampoule C on plaçait le réactif de Zerewitinov et on mélangeait les solutions en provoquant la réaction et mesurant le dégagement gazeux avec les précautions usuelles et opérant toujours dans une atmosphère d'azote.

Les dissolvants employés furent le benzène, le chloroforme et la pyridine. On n'a pas employé l'oxyde d'amyle par suite du peu de solubilité du dichloro-iodure de phényle dans ce dissolvant, qui en plus est facilement attaqué par le chlore.

Le benzène fut redistillé et gardé sur du sodium métallique.

Le chloroforme, lavé plusieurs fois avec de l'acide sulfurique concentré, fut distillé deux fois et conservé à l'abri de la lumière.

La pyridine, « pure de Kahlbaum », a été traitée avec de l'oxyde de baryum, pour la déshydrater (voir 12).

Nous devons faire remarquer que tous nos efforts pour obtenir des dissolvants neutres, c'est-à-dire ne dégageant pas de gaz par l'action du réactif de Zerewitinov, ont été inutiles : de petites quantités de gaz se sont toujours dégagées, quantités à peu près constantes, lesquelles ont été retranchées du volume lu.

Essais avec des solutions de dichloruro-iodure de phényle. — Les concentrations employées ont été approximativement de 0,001 mol. (0,275 g.) de dichloro-iodure de phényle, de titre de chlore actif connu, dissous dans 10-15 cm³ de dissolvant et qu'on a fait réagir avec 5 à 10 cm³ de réactif de Zerewitinov. Ici, comme dans notre travail antérieur (1), nous employâmes de préférence la solution d'organomagnésien de concentration 0,72 *n* préparée selon la formule de Sudborough.

Le volume gazeux dégagé, corrigé à 0° et 760 mm., diminué de celui qui est produit par le dissolvant seul, a été comparé à celui qui, théoriquement, aurait dû se produire selon l'équation (*a*), prise toujours comme point de comparaison.

Ci-après, dans le tableau III, nous présentons les moyennes de quelques séries de mesures effectuées, en supprimant les détails des opérations et les corrections individuelles, que nous jugeons superflues.

TABLEAU III.

Dissolvant	Valeurs lues 0/0			Valeur moyenne finale 0/0
	1re série	2e série	3e série	
Benzène	18.9	22,2	—	20,5
Chloroforme	23.4	16.6	23.4	21,1
Pyridine	53.2	46,8	52,8	50,9

Le dichloro-iodure de phényle se dissout facilement dans les quantités indiquées de benzène ou de chloroforme en leur donnant une couleur jaune. L'essai de la solution de benzène doit s'accomplir rapidement, car un contact tant soit peu prolongé produit un moindre dégagement de gaz, par addition probable du chlore sur le benzène.

En mélangeant les solutions soit dans du benzène, soit dans du chloroforme, avec le réactif de Zerewitinov, on remarque une cou-

leur fugace violette d'iode, qui s'évanouit immédiatement, avec une légère élévation de température et un dégagement gazeux.

Dans la pyridine, le dichloro-iodure se dissout avec beaucoup de facilité, produisant un liquide jaune d'or. En mélangeant cette solution avec le réactif magnésien il se forme un précipité épais de couleur brune, qui devient fluide tout de suite en dégageant des gaz et de la chaleur.

Essais avec des solutions de chlore et d'iode. — Pour faire la comparaison avec les résultats antérieurs on a essayé de préparer des solutions de chlore dans les mêmes dissolvants déjà employés, ce qu'il n'a pas été possible d'effectuer dans tous les cas à cause de la réaction énergique qui se produit.

On a pu préparer une solution stable de chlore dans du benzène et dans du chloroforme; avec le premier de ces dissolvants il faut opérer rapidement car autrement il y aurait une diminution du titre en chlore de la solution.

Pour effectuer un essai parallèle dans la pyridine, il a fallu en revenir au moins actif des halogènes, à l'iode, qui n'attaque pas ce dissolvant et dont les solutions sont stables au moins pendant le temps des expériences.

Les solutions de chlore furent portées à la concentration désirée par des titrations successives avec $S^2O^3Na^2$ $n/10$ en présence d'un excès de IK.

Celles d'iode furent préparées directement par pesée, car en effectuant le dosage par addition de $S^2O^3Na^2$ $n/10$ nous avons constaté le fait curieux que seule réagit la moitié de l'iode réellement contenu.

Exemple : 0,3611 g. de I dissous dans 10 cm³ de pyridine, consomment 14,8 cm³ de $S^2O^3Na^2$ $n/10$. — Trouvé : 0,1875 g. de I, soit seulement 51,9 0/0 de l'iode employé.

Nous tâcherons d'éclaircir plus avant la cause de cette anomalie.

Les solutions des halogènes réagissent facilement sur celles d'iodure de méthyl-magnésium; celles de chlore produisent une fugace coloration violette; celles d'iode dans la pyridine donnent un précipité pâteux de couleur marron clair et un dégagement immédiat de gaz.

Le tableau IV résume les observations effectuées.

TABLEAU IV.

Dissolvant	Halogène	Gaz dégagé 0/0 de l'équation (a) 1re série	2e série	valeur moyenne
Benzène	Chlore	19,0	22,4	20,7
Chloroforme	Chlore	16,9	17,1	17,0
Pyridine	Iode	49,0	49,5	49,2

Essais avec des solutions de mono et de trichlorures d'iode. — Les chlorures d'iode employés dans cet essai furent préparés selon la méthode usuelle (13) en saturant de l'iode avec la quantité nécessaire de chlore.

(13) VANINO, Präparative Chemie, Band 1, Anorganischer Teil, Dritte Aufl. Ferdinand Encke, Stuttgart, 1925, p. 67-68.

Les deux chlorures attaquent facilement le benzène, mais ils se dissolvent bien dans le chloroforme pur et dans la pyridine.

Les solutions sont colorées (forte couleur brune pour ICl dans du chloroforme, couleur jaune brun pour ICl^3), mais elles se décolorent et dégagent des gaz dès qu'on les traite par le réactif de Zerewitinov.

Les deux chlorures d'iode se dissolvent aussi facilement dans un excès de pyridine, en produisant une certaine quantité de fumées blanches et formant un précipité jaunâtre qui demande quelques minutes pour se dissoudre. Les solutions restent d'une couleur jaune d'or et le réactif de Zerewitinov forme un précipité marron qui blanchit immédiatement en dégageant de la chaleur et des gaz.

Les mesures ont été effectuées en prenant 0,001 mol. de ICl et 0,0005 mol. de ICl^3 (parce que ce dernier correspond à deux molécules d'halogène actif $ICl.Cl^2$) dissous dans 10 cm^3 de dissolvant et avec 5 cm^3 de réactif de Zerewitinov (formule de Sudborough).

Le tableau V présente un résumé des mesures effectuées et montre le parallélisme trouvé entre les chlorures d'iode et les autres substances essayées.

TABLEAU V.

Dissolvant	Substance	Gaz dégagé. 0/0 de l'équation (a)		
		1re série	2e série	Valeur moyenne
Chloroforme	ICl	18,3	24,3	20,8
—	ICl^3	22,9	18,9	20,9
Pyridine	ICl	46,0	46,4	46,2
—	ICl^3	48,0	45,0	46,5

Facultad de Ciencias Exactas, Buenos-Aires (Argentina.)

N° 160. — Emploi des filtres d'Iéna, en verre aggloméré, en micro-analyse gravimétrique. Application aux dosages du soufre par pesée de sulfate de benzidine et de l'urée par pesée de dixanthylurée. (Notes de laboratoire); par R. GUILLEMET.

(24.3.1932.)

Dans presque tous les laboratoires, on emploie aujourd'hui les filtres d'Iéna en verre aggloméré, d'un usage souvent plus simple et plus commode que les autres filtres utilisés jusqu'ici. Plusieurs auteurs en ont montré récemment les avantages divers; il nous semble intéressant pour notre part de signaler de façon précise le parti qu'on peut en tirer en micro-analyse gravimétrique.

Pesée du filtre à la micro-balance. — La dimension qui convient presque toujours dans ce cas correspond au numéro 13 f. G. 3. Ce filtre, d'un poids total d'environ 8 grammes (si l'on suit exactement le mode opératoire ci-dessous) peut se peser à 2 centièmes de milli-

grammes près, ce qui n'est jamais le cas pour un filtre contenant de l'amiante. On peut s'en convaincre aisément en faisant les expériences suivantes, qui montreront en même temps que la technique que nous préconisons pour sa pesée est à quelques détails près celle qui a été décrite par Pregl (1) pour la pesée des halogénures d'argent.

Soit un filtre d'Iéna 13 f. G. 3, bien propre extérieurement et contenant ou non sur sa plaque filtrante quelques milligrammes d'un précipité non hygroscopique et pratiquement insoluble. En aspirant doucement l'air par la partie inférieure, lavons ce filtre avec quelques gouttes d'eau distillée, puis d'alcool, et lorsque le liquide est bien égoutté, séchons le filtre à 120° environ pendant 5 minutes, dans un bloc de Pregl à dessiccation dans le vide. Puis essuyons convenablement l'extérieur, d'abord avec une flanelle conservée dans une atmosphère humide, ensuite avec une peau de chamois bien propre. Enfin abandonnons-le pendant 10 minutes à côté de la cage d'une microbalance dont les portes sont ouvertes, dans une salle à température constante, non exposée aux rayons solaires et sans courants d'air (2).

Au bout de ce temps le filtre est pesé. Dans ces conditions on constate qu'après une demi-heure et même plusieurs heures, le filtre conserve son poids initial, à 1 ou 2 centièmes de milligrammes près. Si on essaie de le laver une nouvelle fois avec quelques gouttes d'eau, puis d'alcool, et de le peser de nouveau après l'avoir séché et essuyé dans les mêmes conditions que précédemment, on retrouve au bout de 10 minutes ce poids constant, à l'erreur près.

Nous en concluerons qu'en préparant ainsi le filtre d'Iéna 13 f. G. 3, il est déjà à poids constant au bout de 10 minutes d'attente après l'avoir essuyé.

Montage du filtre et filtration. — Le dispositif de filtration que nous avons adopté est exactement celui indiqué par Pregl (3). Sur une grande fiole à filtration dans le vide, munie d'un large goulot, on fixe par un bouchon de caoutchouc un tube de verre T d'environ 6 millimètres de diamètre (voir la *fig.*). A la partie supérieure du tube T on adapte le filtre d'Iéna F, à l'aide d'un petit bouchon de caoutchouc. A la tubulure latérale L est fixé un tube de caoutchouc très souple, de 40 à 50 centimètres de longueur fermé par une pince de Mohr. C'est en aspirant l'air à la bouche par ce tube de caoutchouc et en fermant la pince avant la fin de l'aspiration, qu'on crée une dépression dans la fiole à filtrer, dépression provoquant le passage des liquides à travers la plaque filtrante.

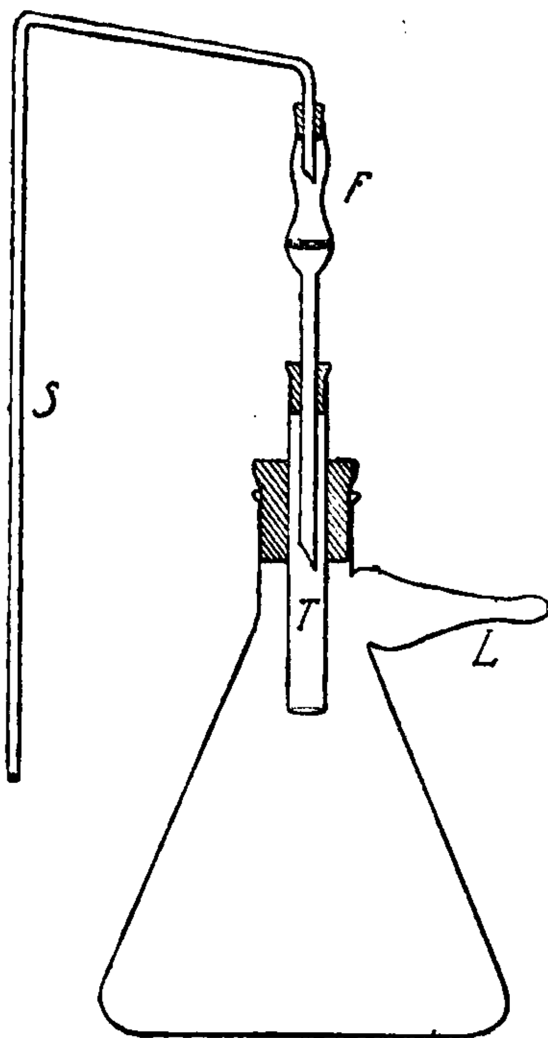
(1) F. PREGL. *La micro-analyse organique quantitative.* Traduction d'après la deuxième édition allemande par Georges WELTER, 1 vol., in-8°, 223 p., 47 fig. *Les Presses Universitaires*, Paris, 1923.

(2) On ne saurait impunément négliger toutes ces conditions qui à notre avis sont capitales pour effectuer d'excellentes pesées à la microbalance.

(3) F. PREGL. *Loc. cit.* Consulter la partie de l'ouvrage traitant du microdosage des halogènes.

L'arrivée du liquide, du précipité et des eaux de lavage dans le filtre, se fait toujours par siphonage à l'aide d'un tube S, deux fois coudé : la petite branche est fixée d'une façon étanche à la partie supérieure du filtre, l'autre branche plongeant dans le récipient où s'est effectuée la précipitation.

En général, on lave le précipité et le filtre alternativement à l'eau et à l'alcool (le dernier liquide passant dans le filtre avant de le sécher étant l'alcool), Pregl ayant indiqué ce moyen très ingénieux de détacher les fines particules de précipité adhérentes à une paroi de verre d'apparence cependant propre, par variation brusque de la tension superficielle.



Nous conseillons, dans la préparation du filtre pour la première pesée (filtre vide) de toujours commencer par le laver au mélange sulfo-chromique préparé extemporanément, et par conséquent très chaud.

Dosage du soufre par pesée du sulfate de benzidine. — S'il s'agit de doser le soufre contenu dans une substance organique, on commence par en effectuer la combustion exactement selon la technique de Pregl, jusqu'à l'obtention des eaux de lavage, qu'on oxyde

à l'aide de perhydrol. Ces eaux de lavages sont laissées dans le gros tube à essai où on les a obtenues ; elles ne doivent pas occuper un volume supérieur à 10-15 centimètres cubes. Il n'est même pas nécessaire de porter au bain-marie pour chasser l'excès d'eau oxygénée ; on effectue directement la précipitation du soufre, qui y est contenu sous forme de sulfate de benzidine, à l'aide de 2 cm^3 au maximum de solution de chlorhydrate de benzidine (4). On laisse le précipité se former pendant 30 minutes et on filtre. Après avoir entraîné les eaux-mères et le précipité sur le filtre, on lave les parois du tube à essai alternativement à l'alcool et à l'eau distillée, en employant chaque fois une dizaine de gouttes de liquide au maximum et en aspirant chaque fois le liquide sur le filtre. On termine en lavant les parois du filtre et le précipité avec quelques gouttes d'alcool ; on sèche, etc., et on effectue la pesée comme il est indiqué plus haut.

On arrive ainsi à doser de façon précise des quantités de soufre même inférieures à 1 milligramme, le poids du précipité de sulfate de benzidine étant plus de 8 fois supérieur à celui du soufre qu'il contient. La méthode est moins délicate et plus rapide que la précipitation du soufre par le chlorure de baryum selon la technique de Pregl.

Dosage de l'urée par pesée de dixanthylurée. — Ici, c'est uniquement grâce à la stabilité de la surface filtrante des filtres d'iéna que nous avons pu, avec M. Golaz (5), simplifier et rendre extrêmement faciles les manipulations de dosage de l'urée dans le sérum sanguin par la réaction de Fosse, selon la microméthode indiquée en 1921 par Nicloux et Welter (6).

Il suffit, le filtre d'iéna ayant été préalablement pesé vide, de le mettre en place sur la fiole à filtration. On commence par souffler dans le tube de caoutchouc en fermant aussitôt la pince de manière à créer une pression positive dans l'appareil. Puis à l'aide d'une pipette on laisse tomber sur le filtre à peu près 1 cm^3 d'une solution à 1 0/0 environ de xanthydrol dans l'acide acétique glacial. Ensuite on mesure exactement à la pipette de 0,5 cm^3 à 1,5 cm^3, suivant la teneur présumée en urée, de filtrat de défécation (7) du sérum, qu'on laisse couler dans le filtre.

(4) Nous avons préparé cette solution en dissolvant 5 g. de benzidine pure (Kahlbaum) dans 40 cm^3 d'acide chlorhydrique $n/1$ environ, et en complétant à 250 cm^3 avec de l'eau distillée.

(5) R. Guillemet et P. Golaz. Sur le microdosage de l'urée par la méthode de Nicloux et Welter, *C. R. Soc. biol.*, 1929, t. **101**, p. 726.

(6) M. Nicloux et G. Welter, *C. R. Soc. biol.*, 1922, t. **86**, p. 161 et *Bull. Soc. chim. biol.*, 1922, t. 4, p. 128-142.

(7) La défécation du sérum s'opère à l'aide d'un volume égal de réactif de Tanret répondant à la composition suivante :

Chlorure mercurique	1,35 g.
Iodure de potassium	3,60
Acide acétique glacial	75 cm^3
Eau q. s. pour	100 cm^3

La concentration optimum du milieu de précipitation en acide acétique glacial est voisine de 70 p. cent.

La pression positive, réalisée à l'intérieur de l'appareil, provoque dans le filtre un mouvement ascendant de bulles d'air qui agitent et mélangent intimement les liquides. Cette agitation réalise une excellente floculation du précipité, ce qui évite ensuite les pertes à la filtration. Si toutes les fermetures sont bien étanches, l'ascension des bulles d'air peut durer de 20 à 30 minutes et même lorsqu'elles ne se dégagent plus, la pression intérieure créée au début suffit pour maintenir le liquide pendant plusieurs heures au-dessus de la plaque filtrante. Pratiquement on fait durer la précipitation de 40 à 50 minutes. Après quoi il suffit d'aspirer à la bouche l'air intérieur en ouvrant la pince de Mohr et en la fermant avant la fin de l'aspiration, pour filtrer le précipité. On lave le filtre et le précipité alternativement et plusieurs fois à l'eau et à l'alcool saturés de dixanthylurée, en employant chaque fois quelques gouttes de liquide seulement ; on termine par quelques gouttes d'alcool pur (8). Puis on sèche le filtre et on le pèse ainsi que nous l'avons indiqué

Nous estimons d'ailleurs que ces micro-dosages d'urée par pesée de la dixanthylurée ne sont pas extrêmement précis du fait de l'inclusion dans le précipité de composés secondaires dont il est bien difficile de se débarrasser. On peut cependant affirmer qu'ils donnent une bonne approximation du taux de l'urée dans le sérum sanguin.

(Institut de chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg, Laboratoire de micro-analyse.)

N° 161. — Dispositifs de chauffage électrique en micro-analyse d'après Pregl : a) Four à combustion ; b) Grenade pour micro-Liebig. (Notes de laboratoire) ; par **R. GUILLEMET.**

(24.3.1932.)

Depuis plusieurs années, dans notre installation de micro-analyse organique quantitative (1), nous avons remplacé le chauffage au gaz d'éclairage par des fours électriques, chaque fois que cette substitution était possible. Ces fours ont sur les brûleurs à gaz le gros avantage de réaliser un chauffage uniforme sur toute la partie extérieure des tubes à combustion et de mettre ainsi la totalité des substances oxydantes qu'ils contiennent à même de remplir leur fonction. En outre, on est ainsi certain de travailler à température sensiblement constante et connue, ce qui, par exemple dans le

(8) Le liquide ne traverse que très lentement la plaque filtrante à cause de la faible valeur de la dépression créée à l'intérieur de l'appareil. Il faut bien éviter de se servir de la trompe à eau pour accélérer une filtration : on risquerait ainsi des pertes de précipité.

(1) Nous voulons parler de toutes les méthodes de Pregl (F. PREGL, *La micro-analyse organique quantitative*. Traduction d'après la deuxième édition allemande, par Georges Welter ; *loc. cit.*

micro-Dumas, nous a supprimé de ce fait tous les ennuis des surchauffes dues au gaz d'éclairage, ces surchauffes étant à notre avis dans la plupart des cas la cause des résultats erronés.

a) *Four à combustion.*

Dans le micro-Liebig de Pregl, comme d'ailleurs dans le micro-Dumas ainsi que dans le micro-dosage des halogènes et du soufre, on a besoin de porter au rouge sombre sur une longueur d'environ 20 centimètres, un tube de verre peu fusible de 11 à 12 millimètres de diamètre extérieur.

Voici la manière simple dont nous avons réalisé des fours dans ce but ; ces fours fonctionnent depuis six ans et ne nous ont jamais créé aucun ennui.

Il suffit de se procurer deux tubes de porcelaine à feu — ces tubes existent dans le commerce généralement vernissés à l'intérieur — de dimensions suivantes : l'un d'un diamètre intérieur supérieur de 1 millimètre environ au diamètre extérieur du tube à combustion, l'autre ayant approximativement 7 centimètres de diamètre. Ces tubes doivent être coupés à la longueur de la partie qu'on désire porter au rouge, soit 20 centimètres environ. Sur le petit tube, on enroule en hélice d'une manière aussi régulière que possible, un fil de nichrome de 5/10 mm. de diamètre et d'environ 7 mètres de longueur ; on s'arrange pour que l'espace compris entre deux tours consécutifs soit légèrement plus grand au milieu du tube qu'au voisinage de ses extrémités. A l'aide d'un fil souple (cuivre ou fer) on ligature solidement le nichrome à chaque bout du tube en laissant, à chacune des extrémités du fil de résistance, une longueur inutilisée d'environ 10 centimètres. L'enroulement terminé et la deuxième ligature faite, on rentre les deux extrémités libres du nichrome à l'intérieur du tube, de façon qu'elles ne gênent pas par la suite.

Puis on met le gros tube de porcelaine debout sur une table et le petit à l'intérieur du gros de manière qu'ils aient même axe ; en maintenant d'une main le petit, on introduit de l'autre main à l'aide d'un gros agitateur en verre, de l'amiante en vrac dans l'intervalle intertubulaire, jusqu'à ce que cet intervalle soit totalement rempli d'une bourre serrée et solide. Si l'on désire calorifuger davantage, on peut enrouler sur la surface extérieure du four cylindrique ainsi construit, une dizaine de tours de papier d'amiante.

On retire à l'extérieur les deux extrémités du nichrome et il ne reste plus qu'à les relier à un circuit d'éclairage de 120 volts pour obtenir au bout de 30 à 40 minutes une température constante d'environ 550° à l'intérieur du four. Un rhéostat de faible résistance, à l'aide duquel on effectuera le réglage final de la température, complètera l'appareil. Pour la construction de ces fours, il sera d'ailleurs commode de se munir d'une petite pince thermo-électrique, qui servira de temps en temps par la suite à effectuer les vérifications désirées.

b) *Grenade spéciale du micro-Liebig et son régulateur de température.*

Cet appareil a pour but de porter et de mainteuir sur une lon-

gueur de 7 cm. environ, le tube à combustion à la température de 175°. Pregl réalise cette température constante à l'aide d'une grenade creuse, remplie de cymène qu'on maintient à l'ébullition; le dispositif décrit ci-dessous permet d'obtenir un meilleur réglage de la température et il évite tous les inconvénients du cymène qui déborde et qu'il faut remplacer.

Nous prenons un cylindre plein, en aluminium, de 40 millimètres de diamètre, et de 7 centimètres de longueur. Nous y perçons suivant l'axe un trou de diamètre légèrement supérieur à celui du tube à combustion, puis un second parallèle au premier, destiné à loger la tige de l'étrier de Pregl, *e* (2); un troisième sert à introduire le réservoir du thermomètre : il est percé au milieu de la longueur du cylindre, perpendiculairement à son axe et légèrement de côté de façon à ne pas communiquer avec le canal central. Enfin un quatrième et dernier trou percé au même bout que celui de l'étrier et comme lui parallèlement à l'axe, est destiné à contenir le réservoir du régulateur à mercure R, que nous décrirons ci-dessous (voir la figure).

On commence par enrouler sur le cylindre d'aluminium six ou sept tours de papier d'amiante, puis, en procédant comme pour le lour précédent, un fil de nichrome de 12/10 mm. de diamètre et de 1 m. de longueur. Par dessus, on enroule encore une quinzaine de tours de papier d'amiante, ce dernier enroulement dépassant de 2 ou 3 mm. à chaque bout de l'aluminium. Ou ferme les extrémités du four ainsi construit avec deux cercles en carton d'amiante percés des trous nécessaires au passage des tubes de verre et de l'étrier. Finalement, on perce le papier d'amiante en face du trou destiné à recevoir le réservoir du thermomètre.

Reste à construire le régulateur permettant de maintenir la température constante, à un degré près. Il comprend deux circuits :

1° Un circuit de chauffe constitué par un transformateur T, dont le primaire est relié au courant de 120 volts et le secondaire à la résistance chauffant la grenade; ce secondaire donne 12 volts et doit permettre 7-8 ampères.

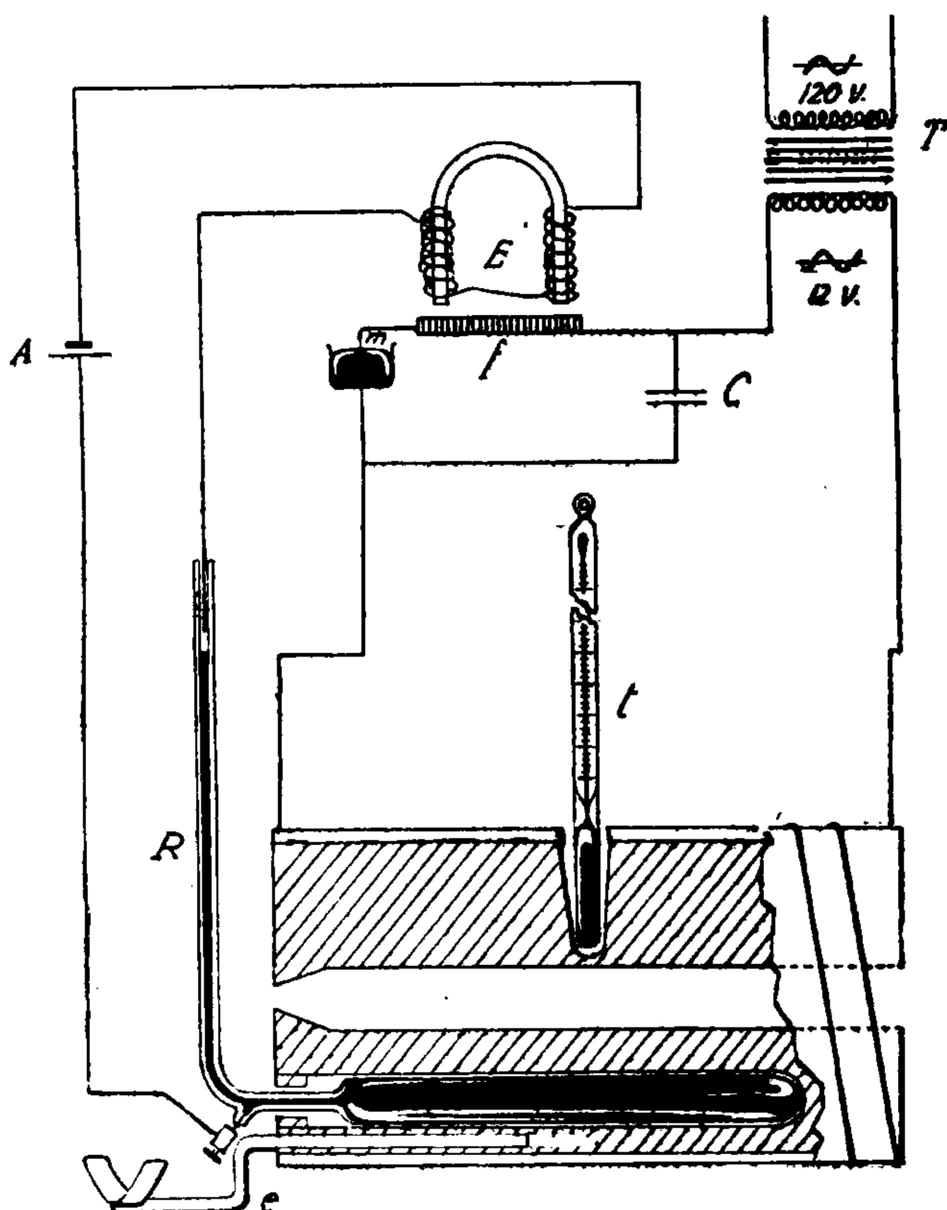
2° Un circuit de régulation formé par les enroulements de l'électro-aimant E d'une sonnerie électrique, reliés aux bornes d'un accumulateur de 2 volts A. Dans ce circuit on intercale un régulateur à mercure R constitué comme suit : un réservoir en pyrex d'environ 2 cm^3, logé dans la grenade et rempli de mercure est terminé par un tube capillaire à paroi épaisse, coudé à angle droit à 1 ou 2 centimètres du réservoir; dans ce capillaire un fil de platine peut coulisser à frottement dur; au voisinage du réservoir, en contact permanent avec le mercure, est soudé un autre fil de platine (voir la figure); c'est par l'intermédiaire de ces deux fils de platine qu'on introduit le régulateur à mercure dans le circuit de régulation.

La cloche de la sonnerie est supprimée; à la place du marteau,

(2) *Loc. cit.* Prière de se reporter à la partie de l'ouvrage traitant du micro-Liebig, qui permettra de comprendre exactement notre texte.

on termine la tige oscillante *f* — placée horizontalement — par un fil de platine recourbé à angle droit et dont l'extrémité plonge dans un petit godet en fer *m*, rempli de mercure. Tige oscillante et godet sont intercalés dans le circuit secondaire du transformateur de chauffe ; en dérivation entre la tige et le godet, on met un condensateur C, de 6 microfarads.

L'ensemble fonctionne de la manière suivante : l'appareil étant supposé froid, fermons le primaire du transformateur et par consé-



quent chauffons la grenade. Au moment où le thermomètre indique 175°, enfonçons le fil de platine jusqu'à ce qu'il vienne toucher le mercure, qui a monté dans le capillaire du régulateur R ; à ce moment le circuit de régulation est fermé ; l'électro-aimant attire la tige mobile qui sort du godet *m* ; le circuit secondaire du transformateur est de ce fait rompu : la grenade n'est plus chauffée et

se refroidit. Le mercure baisse alors dans le capillaire du régulateur R et à un moment donné n'est plus en contact avec le fil de platine; c'est à ce moment le circuit de régulation qui est rompu; l'électro-aimant n'attire plus la tige mobile dont l'extrémité retombe dans son godet de mercure, fermant ainsi le secondaire du transformateur; la grenade est de nouveau chauffée, et ainsi de suite.

Toute étincelle est supprimée à la rupture comme à la fermeture du circuit de chauffe, du fait qu'il n'est que sous 12 volts et de plus shunté par un condensateur de 6 microfarads. Lorsque par tâtonnements on a réglé la température au voisinage immédiat de 175°, on courbe le fil de platine à sa sortie du capillaire du régulateur R, de façon qu'il reste ensuite à hauteur invariable. Pour aller plus vite, au moment de la mise en marche de l'appareil, on porte rapidement la grenade au voisinage de 170° à l'aide d'un bec Bunsen.

Enfin signalons qu'il est commode de disposer le transformateur sur une planchette horizontale et l'électro-aimant muni de ses accessoires (tige mobile, godet rempli de mercure, condensateur) sur une planchette verticale clouée à la première. Des bornes convenablement disposées sur les planchettes permettent de relier électriquement ces appareils avec la grenade, l'accumulateur, et le régulateur à mercure.

(Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg, Laboratoire de micro-analyse.)

N° 162. — Remarques sur les alcoxy-acides et leurs éthers-sels; par S. SABETAY.

Il y a quelques années j'ai publié dans le *Bulletin de la Soc. chimique* (1) un mémoire intitulé « Sur quelques cétones et acides à fonction éther-oxyde. » Or, p. 691 du *Bulletin* (2) M. Rothstein écrit à propos de la préparation des oxy-nitriles : « d'après M. Sabetay, les nitriles se font avec des rendements tout à fait médiocres ». J'avais écrit : « On les obtient avec des rendements satisfaisants. »

Trois ans avant l'article de M. Rothstein j'avais étudié (3) les acides et les éthers à fonction éther-oxyde au point de vue odeur. Il n'est fait aucune allusion à mon travail dans le mémoire de M. Rothstein.

Les constantes de l'acide phényléthyloxy-acétique que donne M. Rothstein sont absolument identiques aux miennes. Il n'en fait pas mention.

En partant de l'observation de de Forcrand qu'on peut déplacer l'alcool dans l'alcoolate de sodium par le glycol, j'ai montré (4) qu'on pouvait préparer facilement les dérivés sodés des alcools à

(1) S. Sabetay, ce *Bull.*, 1929, t. **45**, p. 534.
(2) B. Rothstein, ce *Bull.*, 1932, t. **51**, p. 691.
(3) Ce *Bull.*, 1929, t. **45**, p. 534. Voir également ce *Bull.*, 1928, t. **43**, p. 895.
(4) S. Sabetay, ce *Bull.*, 1929, t. **45**, p. 1161. — S. Sabetay et J. Bléger, ce *Bull.*, 1930, t. **47**, p. 214.

poids moléculaire élevé employés en parfumerie, particulièrement des alcools terpéniques acycliques. Longtemps après, M. Rothstein, ne faisant rien d'autre que de redécrire ma technique sans me citer, dit simplement : « j'ai préparé ces alcoolates d'après la méthode de de Forcrand ».

Il me paraît juste et équitable de rétablir les faits et les dates.

N° 163. — Propositions pour une nomenclature des rubrènes considérés comme dérivés d'un prototype, le rubène; par M. Charles DUFRAISSE.

Errata au mémoire N° 149 (V. ce *Bull.*, t. **51**, p. 1486; 1932) :

p. 1486, 1re ligne du résumé :

Lire : « rubène » *et non* « rubrène ».

p. 1488 :

Lire : Tétraphényl-1.3.1'.3'-rubène

et non : 2-tétraphényl-1.3.1'.3'-rubène.

N° 164. — Action de l'hydrazine sur l'anhydride de l'acide pyridine-2.3-dicarbonique. Formation de l'hydrazide cyclique correspondante; par M. G. GHEORGHIU.

Erratum au mémoire N° 69 de 1930 (V. *Bull. Soc. Chim.*, t. **47**, p. 630) :

La formule (V) de la page 632 doit être complétée comme suit :

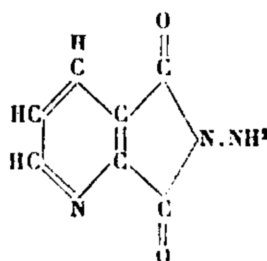


TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS (1)

(TOMES LI ET LII, QUATRIÈME SÉRIE, ANNÉE 1932, **51** et **52**)

A

(1) La table de l'année 1932 est destinée à être reliée à la fin du tome LII,

B

C

D

E

F

G

H

J

L

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

Y

Z

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

TOMES LI ET LII, QUATRIÈME SÉRIE, ANNÉE 1932, **51** ET **52**.

A

B

C

D

E

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

W

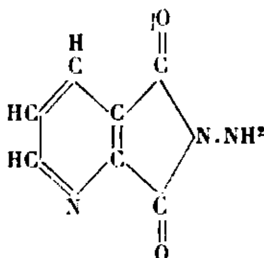
X

Y

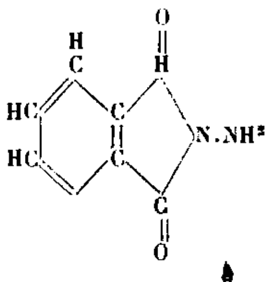
ERRATA

(Tome 47)

page 630, la formule (V) de la page 632 doit être complétée comme suit



page 632, la formule (V) doit être complétée comme suit :



(Tome 49)

page 1696, renvoi 113 : *au lieu de :* « avec migration exclusive du *p*-tolyle qui l'emporte ainsi anormalement sur le phényle », *lire :* « avec migration exclusive du phényle qui l'emporte ainsi anormalement sur le *p*-tolyle (voir p. 1688). »

(Tome 51)

page 442, ligne 10, *au lieu de :* action de l'hydrogène sur le calcium, *à haute température, lire* : action de l'hydrogène sur le calcium *à basse température.*

page 1486, 1re ligne du résumé, *lire :* « rubène » *au lieu de :* « rubrène ».

page 1488, *lire :* tétraphényl-1.3.1'.3'-rubène, *au lieu de :* 2-tétraphényi-1.3.1'.3'-rubène.

(Tome 52)

p. 97, W. Dilthey et collaborateurs, p. 189-205. La 1re phrase de l'extrait du mémoire XIII de W. Dilthey et collaborateurs doit être rétablie ainsi : W. Dilthey a montré précédemment que l'introduction d'un groupe NO^2 dans le noyau benzénique de la partie cétonique d'une chalcone a un effet nettement bathochromatique.

Le Gérant : G. RÉMOND.

Paris. — Imp. Paul Dupont (Cl.). 4, rue du Bouloi (1er). 48.5.1933